



TITLE:

立方-正方晶構造相転移に伴う形態形成の理論(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

山崎, 義弘

CITATION:

山崎, 義弘. 立方-正方晶構造相転移に伴う形態形成の理論. 京都大学, 1999, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1999-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3149317>

RIGHT:

学位申請論文

立方-正方晶構造相転移に伴う形態形成の理論

山崎義弘

1998年12月

目次

1. はじめに	3
1.1 実験事実	5
1.1.1 成長速度が速い場合 (マルテンサイト合金)	5
1.1.2 成長速度が遅い場合 (秩序-無秩序転移合金)	11
1.2 形態形成に対するモデル	14
1.2.1 弾性波の影響	14
1.2.2 モンテ・カルロ法によるツイード構造形成のシミュレーション	15
1.2.3 無秩序状態の緩和過程による時間発展	16
1.3 研究動機	17
2. 立方-正方晶構造相転移に伴う形態形成を記述する基本モデル	18
2.1 モデルの構築	18
2.2 静的な性質	21
2.2.1 転移による自発的な歪みと秩序パラメータとの関係	21
2.2.2 弾性エナジの対称性について	21
2.3 ダイナミクスに関する特別な場合	22
2.3.1 2次元系におけるモデル	22
2.3.2 粗大化過程における化学ポテンシャルの役割	23
2.4 形態形成に対する弾性場の影響	24
2.4.1 単一核の成長	24
2.4.2 粗大化過程における形態形成	26
2.5 粗大化過程におけるドメイン成長のダイナミクスに対する弾性場の影響	31
2.6 基本モデルによって得られる結果について	32
3. 界面動力学の応用	33
3.1 弾性場の消去による基本モデルの単純化	33

3.1.1	基本モデル	33
3.1.2	弾性場の消去	34
3.2	界面の運動方程式	35
3.2.1	枠組み	35
3.2.2	転移初期	36
3.2.3	粗大化過程	36
3.3	初期核の運動方程式	38
3.4	界面の運動方程式から得られる結果について	39
4.	単純化モデルによる形態形成過程の再現	41
4.1	単純化モデルについて	41
4.2	準備的考察	42
4.3	ツイード構造の形成過程	42
5.	総括	46
5.1	本研究のまとめ	46
5.2	今後の展望	46

論文要旨

(論文 a) Numerical Study of Elastic Effects by Cubic-Tetragonal Symmetry Breaking on the Ordering Kinetics.

(Y. Yamazaki, Journal of the Physical Society of Japan, vol.66 (1997) pp.2628-2637)

(論文 b) Interface Dynamics for Cubic-Tetragonal Structural Transitions.

(Y. Yamazaki, Journal of the Physical Society of Japan, vol.67 (1998) pp.1587-1593)

(論文 c) Pattern Formations in Cubic-Tetragonal Structural Transitions.

(Y. Yamazaki, Journal of the Physical Society of Japan, vol.67 (1998) pp.2970-2973)

弾性体内で立方晶から正方晶への対称性の破れを伴う 1 次相転移が起こると、立方晶の (2 次元) 母相中に [10] と [01] 方向に伸びた 2 種類の正方晶相が析出する。立方晶と正方晶では結晶格子の構造が異なるので、系全体として整合性を保つ (弾性場の連続性を保つ) ために弾性歪みが生じる。そして、弾性歪みのため正方析出相の成長段階に応じて 3 つの特徴的な形態が観察されている。(i) 正方晶核の異方的 (楕円状, 正方形) 成長。(ii) 正方晶核が [11], [1 $\bar{1}$] 方向に並ぶツイード構造。(iii) 2 種類の正方析出相による [11], [1 $\bar{1}$] 方向への縞状構造 (ツイーン構造)。以上の立方-正方晶構造相転移で特徴的な一連の形態形成を統一して表現するために次のようなモデルを提案した (論文 a)。

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial t} = -L \frac{\delta F(\psi, e)}{\delta \psi_i}, \quad \frac{\delta F}{\delta u_i} = 0, \quad (i = 1, 2) \quad (1)$$

ここで ψ は原子の存在確率に対応した 2 成分の秩序変数, u, e はそれぞれ変位ベクトル, 歪みテンソルである。 F は系の自由エナジで化学ポテンシャル, 弾性エナジ, 界面エナジ, 格子の歪みエナジから成り立っている。式 (1) の第 1 式は正方晶への秩序変数の緩和型時間発展であり, 第 2 式は弾性場の釣り合い条件を表している。

式 (1) 第 2 式から弾性場を消去して, 弾性相互作用を秩序変数の長距離相互作用として表し, さらに界面動力学的手法を用いると, 核の異方的成長とツイーン構造の時間発展を界面の運動方程式で表現することができる (論文 b)。ここで, 界面とは核の異方的成長の場合は立方晶の母相と正方析出相との間の界面を, ツイーン構造の場合は 2 つの異なる正方析出相間の境界面を意味している。核の異方的成長については,

$$v_n = C - \nabla \cdot \mathbf{n}(a) - A \int d\mathbf{r}' \nabla_-^2 G(\mathbf{r}(a), \mathbf{r}') - B \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \nabla_-^4 G(\mathbf{r}(a), \mathbf{r}'') G(\mathbf{r}', \mathbf{r}') \quad (2)$$

(A, B, C は定数, v_n は界面 a の法線方向の速度, G はグリーン関数, $\nabla_-^2 \equiv \partial_1^2 - \partial_2^2$) であり, さらに単純化すると次の 3 つの非常に単純な常微分方程式で表されることを示した (論文 b)。

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{R_c} - \frac{1}{R}, \quad \frac{d\rho_2}{dt} = -\frac{3}{R^2} \rho_2 - \gamma_2 AB, \quad \frac{d\rho_4}{dt} = -\frac{15}{R^2} \rho_4 + \frac{\gamma_4 B^2}{2}. \quad (3)$$

ここで, 正方晶核は核の中心からの距離 $r(t) = R(t) + \rho_2(t) \cos 2\theta + \rho_4(t) \cos 4\theta$ で表され, γ_2, γ_4 は定数である。式 (3) の解によると $R(t), \rho_2, \rho_4$ は単調増加し, 核が楕円状, または正方形に成長していくことが示される。

ツイン構造の時間発展については、以下のように表される。

$$v_n = -\nabla \cdot \mathbf{n}(a) - D \int d\mathbf{k} \frac{(k_1^2 - k_2^2)^2}{|\mathbf{k}|^4} \hat{\phi}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(a)} . \quad (4)$$

D は定数であり、 $\hat{\phi}$ は対称性の破れを表す秩序変数 $\phi (\equiv \psi_1 - \psi_2)$ のフーリエ変換である。式 (4) から、界面が直線的 ($\nabla \cdot \mathbf{n} = 0$) で界面が $[11]$ または $[1\bar{1}]$ 方向に揃う ($k_1 = \pm k_2$ を除いて $\hat{\phi} = 0$) とき、速度 v_n が恒等的に 0 になり、ツイン構造が静的な構造であることが説明できる (論文 b)。

さらに、式 (4) を導出する途中で、対称性の破れに伴う弾性相互作用を単純な形で表現することができる (論文 b,c)。

$$F_1 = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \phi(\mathbf{r}) \nabla^4 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') G(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \phi(\mathbf{r}'') \quad (5)$$

相互作用 (5) の性質を調べるため、以下のモデルに対してシミュレーションを行った (論文 c)。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{\delta(F_0 + F_1)}{\delta \phi} + \xi, \quad F_0(\phi) \equiv \int d\mathbf{r} \left[\frac{\delta T}{2} \phi^2 - \frac{1}{4} \phi^4 + \frac{1}{6} \phi^6 + \frac{1}{2} |\nabla \phi|^2 \right], \quad (6)$$

ここで、 δT は冷却度、 ξ は熱揺らぎを表す。 F_0 は 1 次相転移を記述する系の化学ポテンシャルを表しているが、 ϕ を立方晶からの正方歪みと考えれば非線形弾性エナジとも解釈することができる。シミュレーションでは空間を正方格子に差分化し、時間発展はオイラー法により、弾性相互作用の計算には高速フーリエ変換を用いて式 (6) を解いた。図 1 はシミュレーションにより得られたもので、一連の形態形成 (核の異方的成長、ツイード構造、ツイン構造) に極めて似ていることが分かる (論文 c)。さらに、式 (6) の線形近似を行い、 ϕ の微小な揺らぎの緩和を調べると波数 \mathbf{k} の揺らぎの線形緩和率 $\Lambda(\mathbf{k})$ が

$$\Lambda(\mathbf{k}) = -\left(\delta T + \frac{\cos 4\theta + 1}{2} + |\mathbf{k}|^2 \right) \quad (7)$$

と表される (θ は $[10]$ からの角度)。線形緩和率は弾性定数に対応しているので、式 (7) より、弾性相互作用 (5) によって転移温度に異方性が生じ、立方晶の弾性定数が $[11]$, $[1\bar{1}]$ 方向で低下することが示される (論文 c)。この結果は、実験的にも確認されており、本論文で構築してきた理論によって立方-正方構造相転移の形態形成について実験事実を定性的に動力学を用いた弾性論の観点から説明できることが分かった。

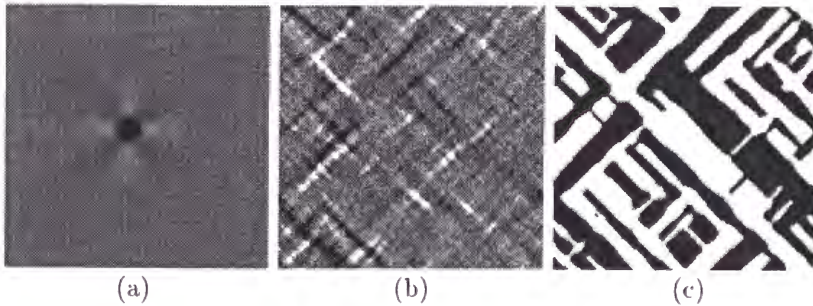


図 1 : 式 (6) のシミュレーション結果。白と黒の領域が異なる正方析出相 (a) 核の異方的成長, (b) ツイード構造, (c) ツイン構造。

1. はじめに

金属(または合金)を加熱したり冷却したりすることによってその硬度及び脆性が変化するという現象は「焼き入れ」や「焼き鈍し」などの言葉で呼ばれるような金属加工の技術として知られ、古くから工業的によく利用されてきた。金属の硬度や脆性が変化するというこのような現象は温度変化によって金属内部で引き起こされた相転移に伴い、母相の結晶格子とは異なる格子定数または対称性を持った結晶格子の相(析出相、生成相)が母相中に出現し、微細な形態を形成することに関連していることが電子顕微鏡などによって金属組織を実際に観察できるようになって以来、一般的な事実として認識されてきた。そして今日に至るまで、相転移に伴って金属中で形成される母相と析出相による形態に対し、工業的に重要であるという観点から多くの研究がなされてきた。

金属においては、結晶格子内で起こる微視的カインेटイクスの違いにより多様な相転移が起り得る。例えば図1-1に模式的な示されるような、(a) 無拡散でまわりの原子の連携運動を伴って進展するマルテンサイト転移、(b) 近距離に存在する原子どうしの配置の交換によって起こる秩序-無秩序転移、他には合金を形成する組成が系全体で保存されるために原子の長距離拡散を伴って進行していく相分離などが挙げられる。また結晶格子の対称性に着目すれば、以上のような微視的カインेटイクスの詳細に関わらず、相転移に伴って母相とは異なる結晶格子の対称性を持った相が出現するような相転移を総称して一般に構造相転移と呼ぶことができる。したがって、同じ対称性の変化を示す構造相転移であっても、相転移の機構の違いによって生成相の出現機構は大きく異なっており、成長速度に関しては音速程度のものから1時間で数ミクロン程度のもので様々である。また、たとえ同じ材料でも冷却度や冷却速度といった相転移の条件を変えることによって得られる形態が大きく変化することも実験的に確かめられている。

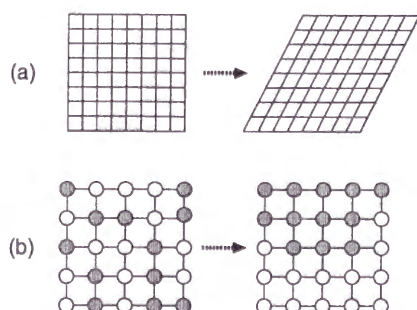


図1-1：種々の相転移に対する模式図による説明。

(a) マルテンサイト転移、(b) 秩序-無秩序転移。

さて、結晶格子の対称性が異なる2種類の相が共存している状況を考える。図1-2は正方形の格子領域と長方形の格子領域が共存している模式的な図であり、正方形の領域と長方形の領域との境界部分に大きな歪みが生じていることを示している。また、図1-3は冷却度が異なる場合のAg-Cd合金中で観られるマルテンサイト相の顕微鏡写真である[Delaey *et al.* 74]。 (a) から (c) になるにしたがって冷却度は大きくなっており、マルテンサイト相も拡大している。注目すべき点は、マルテンサイト相の成長がこれらの図では既に停止し、熱平衡状態にあるということであり、相転移による化学ポテンシャルの減少分と対称性の違う結晶格子が共存するために生じる弾性エナジの増加分が釣りあう形態で停止していると解釈することができる。したがって、冷却あるいは加熱、または外力を負荷することによって熱平衡状態を破れば、成長の停止したマルテンサイト相は化学ポテンシャルと弾性エナジが釣りあう形態になるまで再び成長あるいは収縮する。このように、

構造相転移が進展していく過程では、母相と生成相の結晶格子の対称性が異なるために弾性歪みが生じ、弾性歪みが形態形成に重要な影響を及ぼしている。以上のことから、構造相転移における金属内部で生じる形態の形成過程を理解するためには、少なくとも (i) 結晶格子内での微視的カINETイクスを特定すること、そして、(ii) 生成相が出現し成長することによって系に及ぼされる弾性場の影響を考慮することが必要であろう。

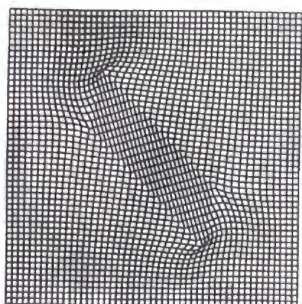


図 1-2：正方形の格子領域と長方形の格子領域が共存する場合に生じる弾性歪みの模式図。

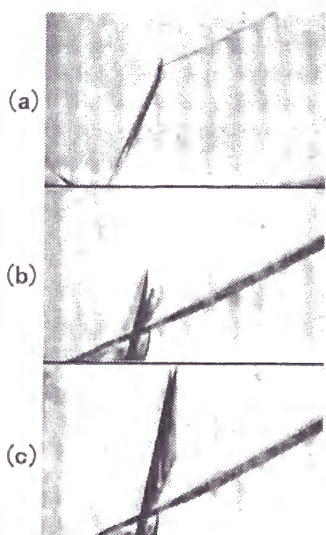


図 1-3：冷却度が違う場合のマルテンサイト相の形態 (Ag-Cd 合金, 熱弾性効果). (a) から (c) へと冷却度は大きくなっている (つまり温度が低くなっている). これらの図では既にマルテンサイト相の成長は停止している。

さらに構造相転移の特徴として、相転移前後で対称性が変化するために、一般に対称性の低い相 (通常は生成相) ではヴァリエント (variant) と呼ばれる同じ対称性を持った複数の相が出現しうる。例えば、2次元で正方格子が長方形の格子に変化する場合を考えると、図 1-4のように2種類のヴァリエントが存在する。このため、構造相転移では一般にツイン (twin) 構造と呼ばれる複数のヴァリエントが交互に配列した縞状の形態を形成することが多い (図 1-5参照)。

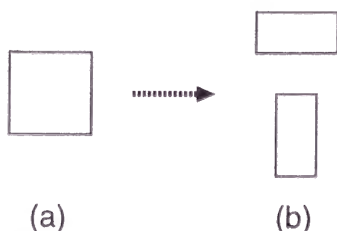


図 1-4：正方形から長方形への構造相転移。対称性の低い長方形では長辺の方向によって2種類の相 (ヴァリエント) が存在する。

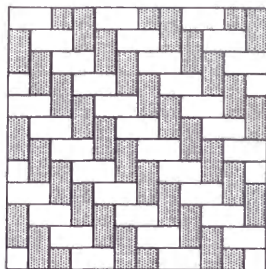


図 1-5：2 種類のヴァリエントによってできたツイン構造 (模式図)。

構造相転移で観察される生成相の形態についての従来の理論的研究は、結晶学及び弾性論などに基づいて、静的な特徴に着目されることがほとんどであった。つまり、観察される生成相の形態が平衡であるという前提の下、生成相が母相中に存在するために生じる弾性歪みのエネルギーを最小にするように、生成相の成長段階で現れる典型的な種々の形態に応じて、それぞれの形態の安定性及び結晶の方位を決定することに研究の重点が置かれてきたように思われる。ところが、母相中へ生成相が出現する機構および生成相の成長過程については未だ不明瞭な点が多く、以上のような結晶学および弾性論だけに基づく考察では的確に現象を捉えられないのが現実である。その理由は、結晶学および弾性論は相転移を引き起こす微視的なカイネティクス自体には関係なく、構造相転移によって変化する前後の結晶の静的な構造にのみ着目した理論であり、それだけをもとに成長過程のモデルを構築しようとする、不自然な仮定を導入せざるをえないからである。

そこで本研究においては、微視的なカイネティクスを現象論に基づいて取り入れることによって、構造相転移に伴って現れる形態の形成過程 (ダイナミクス) に対する理論的な考察を試みる。本論文の構成は以下の通りである。先ず、1.1 では合金中の構造相転移で実際に観察される代表的な形態について紹介し、1.2 では微視的なカイネティクスに着目して今までに提案されてきた形態形成に対するいくつかのシナリオを紹介する。さらに 1.3 では、以上の実験事実およびシナリオを通して、研究動機を明らかにし、2., 3., 4. では、我々が提案するモデルに基づいて構造相転移における形態形成のダイナミクスについて論じる。最後に 5. では、提案したモデルから得られた結果と実際の実験事実を比較検討し、今後の展望を概観する。

1.1 実験事実

本研究では形態形成のダイナミクスに着目しているので、実験事実を生成相の成長速度が速い場合と遅い場合に分類して考える。マルテンサイト転移は成長速度が速い場合に属し、合金中の弾性波の数分の 1 程度の速さで格子変形が起こるとされている。秩序-無秩序転移や相分離については原子配置の交換 (原子の拡散) に時間がかかるために成長速度は遅く、転移が完了するまでに数時間必要なこともある (時効析出)。

1.1.1 成長速度が速い場合 (マルテンサイト合金)

(1 次相転移を示す) マルテンサイト転移については、弾性エナジ E_{el} および母相と生成相の化学ポテンシャルの差 ΔG との比 $K \equiv \frac{E_{el}}{\Delta G}$ に基づいて 1 次相転移の強さを見積もることができる [Tanner and Wuttig 90]。 $K \gg 1$ の場合は強い 1 次相転移であり、格子歪みが大きく、格子が変形するときに塑性変形を伴う。塑性変形は転位 (dislocation) の生成または移動を引き起こすために相転移が不可逆的になり、大きい熱ヒステリシ

スを持つことが知られている。一方、 $K \ll 1$ のときは弱い 1 次相転移と呼ばれ、転移前後における格子の変形が小さいために弾性の影響も小さく、母相と生成相が整合 (coherent) したまま転移が進む。したがって、相転移はほぼ可逆的で、熱ヒステリシスが小さく (熱弾性型)、形状記憶効果を示す場合もある。

(1°) 熱弾性型マルテンサイト合金における弾性歪みの観察

図 1-3 で示されている合金のように、マルテンサイト合金の中には、相転移による化学ポテンシャルの減少分と対称性の異なる結晶格子が共存するために生じる弾性エナジの増加分とが釣りあうようにマルテンサイト相の形態が決定されるものがある。このような合金では温度変化に応じて容易にマルテンサイト相の領域が拡大あるいは縮小することが知られている。また、ある平衡状態から冷却 (または加熱) すると、新しい冷却度に対応した釣り合いの状態へ変化 (成長または収縮) するのであるが、その変化は瞬時に完了してしまうために、実験的に制御可能な冷却速度と転移の進行速度が (測定では) ほぼ一致することになる。以上のような性質を持つ合金は熱弾性型 (thermoelastic) と呼ばれており、形状記憶効果 (shape memory effect) と密接に関連した性質である。したがってマルテンサイト相の成長に対しては、弾性の影響を考慮しなければならない、どのような歪み場が形成されているのかを知ることは重要である。実際、熱弾性型である Cu-Zn-Al 合金中にマルテンサイト相が存在するときの弾性歪みを観察した実験がある [Delaey *et al.* 85]。図 1-6 は電子顕微鏡で観察された像であり、くさび型をしたマルテンサイト相 (縞状の領域) が写っている。弾性歪みは、まわりとのコントラストの違いによって表されることから、マルテンサイト相の先端部分 (白く写っている領域) で大きな弾性歪みが生じていることがわかる。

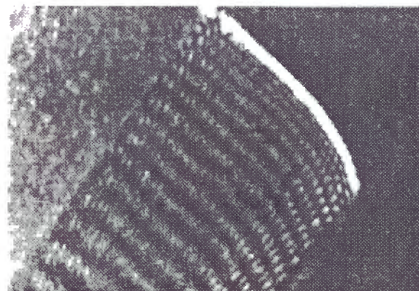


図 1-6：マルテンサイト相の先端の電子顕微鏡写真。白く写っている部分が先端であり、コントラストの違いが弾性歪みの大きさを表している。

(2°) 鉄系マルテンサイト合金で観られる特徴的な形態

鉄系 (ferrous) マルテンサイト合金では構成元素や成分比の違いにより次の 3 種類の構造相転移があるとされている [Maki 89]。 (i) FCC \rightarrow BCC (or BCT): α' マルテンサイト (Fe-C, Fe-Ni など), (ii) FCC \rightarrow HCP: ϵ マルテンサイト (Fe-Cr-Ni, Fe-Mn など), (iii) FCC \rightarrow FCT: Fe-Pd, Fe-Pt。構造相転移では対称性が変化するだけでなく結晶格子の体積も変化するが、 α' マルテンサイトでは相転移前後での体積変化が大きく弾性歪みの影響も大きくなるために、強い 1 次相転移であり、塑性変形を伴うことが多い。 α' マルテンサイト合金に関しては図 1-7 で示されているような多様な形態が観察されている。特に典型的な形態として (a) ラス状 (lath), (b) レンズ状 (lenticular), (c) 薄板状 (thin plate) がある。ラス状形態は転位構造でできた微細な (幅 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$) マルテンサイト相で構成されており、各相は互いに平行に並ぶ傾向を持っている。レンズ状形態は中心軸にミッド・リブ (mid rib) と呼ばれるツイン構造があり、ミッド・リブのまわりに転位構造が集まった領域で構成されている。そして、薄板状形態はツイン構造のみで構成されており、転位は存在しない。したがって形状記憶効果を示しうる形態である。これらの形態は形態学だけでなく結晶学的にも区別されて

おり、母相と生成相の界面である晶癖面 (habit plane) および結晶方位関係について詳細に調べられている (表 1-1 参照). また α' マルテンサイトに関しては、実験によって図 1-8 のような C 濃度比と形態形成温度で分類される形態の相図が得られている [Maki and Tamura 86]. 形態形成温度は Ni 濃度が大きくなるにつれて下がる傾向にあることが知られているので、この相図は Ni と C の成分濃度比に対する相図と見ることもできる. 以上のように α' マルテンサイト合金中で観られる形態は合金の成分比に応じて変化するが、いずれも転位 (dislocation) とツイン構造によって構成されている. しかしながら、これらの形態がどのような要因で決定されているのかは現在のところ不明である.

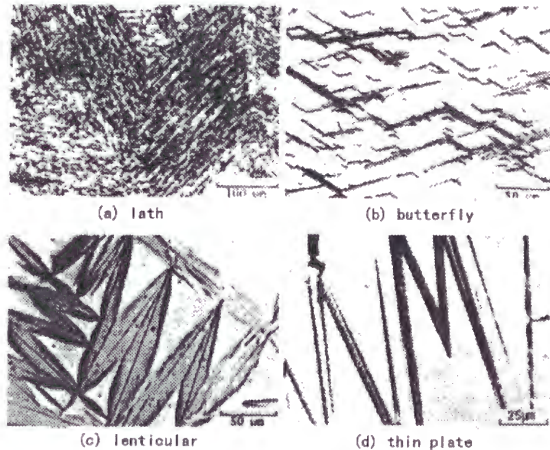


図 1-7: α' マルテンサイト合金 (Fe-Ni-C) で観られる形態. 成分比の違いで得られる形態が変わる.

- (a) ラス [Fe-7%Ni-0.22%C]
- (b) バタフライ [Fe-20%Ni-0.73%C]
- (c) レンズ [Fe-29%Ni-0.26%C]
- (d) 薄板 [Fe-31%Ni-0.23%C]

表 1-1: α' マルテンサイト合金における形態, 構成要素, 晶癖面, 結晶方位関係.

	Morphology	Substructure	H.P.	O.R.*	Ms	Alloy
1	Lath	Dislocations	(111) _A or (557) _A	K-S	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;">↑</div> <div style="text-align: center;">High</div> </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;">↓</div> <div style="text-align: center;">Low</div> </div>	
2	Butterfly	Dislocations + Twins	(225) _A	K-S		Fe-Ni-(C) Fe-Ni-Cr-(C)
3	(225) type plate	Dislocations + Twins	(225) _A	K-S		Fe-7Cr-1C Fe-5Mn-1C Fe-3Mn-3Cr-1C
4	Lenticular	Dislocations + Twins (Mid-rib)	(259) _A or (3 10 15) _A	N G-T		
5	Thin-plate	Twins	(3 10 15) _A	G-T		Fe-high Ni-C Fe-7Al-2C Fe-25SatPt Fe-Ni-Co-Ti

* K-S: Kurdjumov-Sachs relationship, N: Nishiyama relationship
G-T: Greninger-Troiano relationship

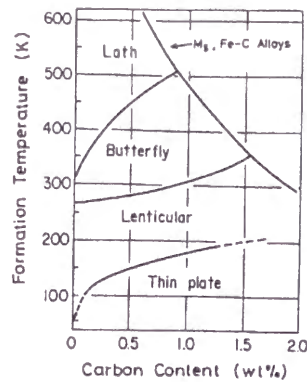


図 1-8：Fe-Ni-C 合金における形態と炭素濃度比の関数で表された形態形成温度との関係。

Fe-Pd (Fe-Pt) 系合金は適当な組成比 (例えば Fe-30at%Pd) でマルテンサイト転移を起こし、FCC から FCT へ構造変化する。これらの合金については (i) 転移前後での格子の体積変化が小さく、熱ヒステリシスが小さく、(ii) 冷却度が大きくなるにつれて正方性が増加する弱い 1 次相転移であり (図 1-9 参照)、そして (iii) 形状記憶効果を示すことが知られている [Muto *et al.* 89, Oshima 89].

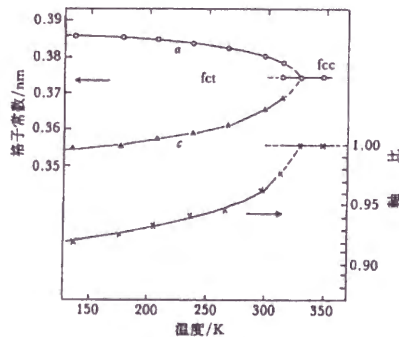


図 1-9：Fe-30at%Pd 合金の格子定数と軸比の温度変化。

Fe-Pd, Fe-Pt 系合金のマルテンサイト転移点上方では、ツイード構造と呼ばれる形態が形成される。ツイード構造は生成相が母相中に整合した状態で形成されるとき歪みのコントラストとして観察される。図 1-10 は電子顕微鏡で観察した各温度におけるツイード構造を表している。この図より、温度が低い場合 (a) には生成相が一定の方向に連結し、縞状の構造が形成されていることが分かる。また、温度を上げていくとコントラストは曖昧になり ((a)→(e)), 再び温度を下げるとコントラストもはっきりしたものに戻る ((e)→(f)) ことから、ツイード構造は温度変化に対し可逆的であるといえる。さらに、ツイード構造を構成している生成相の微細な核は静的な構造であることが確かめられている。ツイード構造が形成される原因として、特定の方向に対する結晶格子の弾性定数が低下するためにせん断変形が起こりやすくなり (格子のソフト化による弾性波の伝播, ソフトモードの存在), ツイード構造が形成されるのではないかと考えられてきた。実際, 図 1-11 のように, Fe-Pd 合金では $\{110\}$ 面の $\langle 110 \rangle$ 方向の弾性率である $C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$ が転移点近傍で小さくなることが知られている。ところが, 2 次転移に近いマルテンサイト転移でも, 格子振動のツイード構造に対する影響が確認されたという実験は (今のところ) 報告されていないし, 転移はやはり 1 次転移であるので厳密な意味でのソフトモードも存在しない。さらに, ツイード構造が観察される温度は転移点よりもかなり高いので, 弾性定数も大きく, またツイード構造も静的な構造であることから, 格子のソフト化とは無関係にツイード構造が形成されると考えるほうがよい。この点に関しては現在も議論がなされており, 明確にはなっていない。

以上のような格子のソフト化, さらに中性子非弾性散乱におけるフォノン分散異常, 電気抵抗の異常変化など, マルテンサイト転移が開始する温度近傍で起こる異常現象を総称して前駆現象と呼び, Fe-Pd, Fe-Pt だけでなく Nb₃Sn, Au-Ag-Cd, Au-Cu-Zn など多くのマルテンサイト合金で共通に起こることが確認されている [Nakanishi and Nagasawa 84].

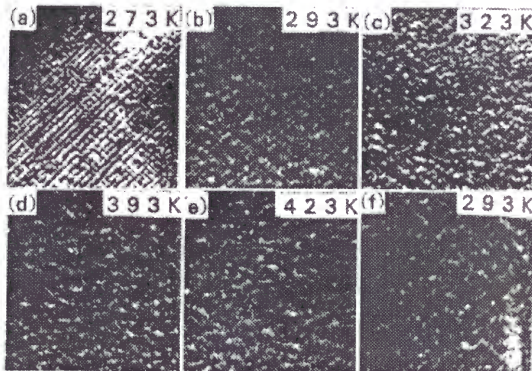


図 1-10: ツィード構造の温度による変化. (a)→(e) は昇温過程での像. (f) は (e) から再度降温したときの像.

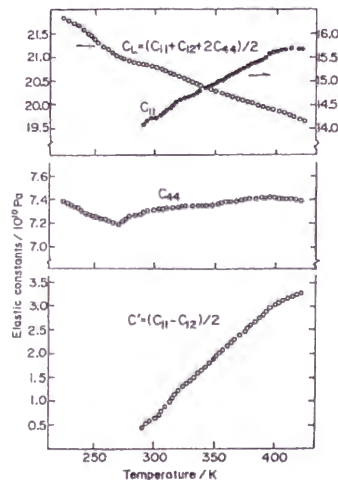


図 1-11: Fe-30at%Pd 合金の弾性定数と温度の関係.

(3°) マルテンサイト合金で観られるフラクタル

鉄系マルテンサイト合金を冷却していくと, 転移が段階的に進展し, レンズ状形態が自己相似的に形成される場合がある [Hornbogen 87, 89]. 実際, Fe-31.4%Ni-4.2%Al 合金をある冷却速度で-190°C まで冷却した場合に光学顕微鏡で観察される像が図 1-12 である. この図では (a) から (d) になるにしたがって冷却度は大きく, 冷却度に応じて転移の進展度が異なっていることが表されており, (c) や (d) では確かに自己相似的な形態を示している. また, 図 1-13 は冷却後の合金を加熱したときの温度に対するマルテンサイト相の割合をグラフにしたものである. この図から, マルテンサイト相の収縮が温度に対し連続的に起こっているのではなく, 段階的に起こっていることが分かる. 以上の結果は図 1-14 で表される模式図を用いて理解することができるであろう. 母相を冷却していくと, ある転移温度で先ず, 系全体のサイズと同程度のマルテンサイト相が形成される. 残った母相はマルテンサイト相と共存しているために弾性場の影響を受け, より安定な状態になっているために転移温度が低下し, 転移が進行するにはさらに冷却することが必要となり, 新たな転移温度に達した時点で残っている母相のサイズに合った大きさのマルテンサイト相が再び形成される. このような転移が繰り返されて自己相似的な形態が形成されていくのではないかと考えられる.

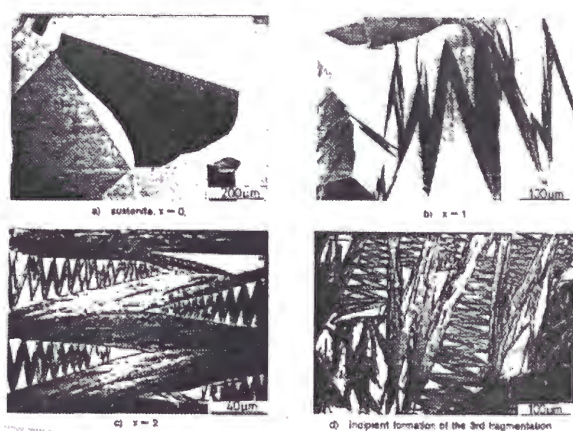


図 1-12：段階的に進展していくマルテンサイト転移で観られる形態. (c) と (d) で自己相似的な形態が形成されている. (a) から (d) になるにしたがって冷却度は大きい.

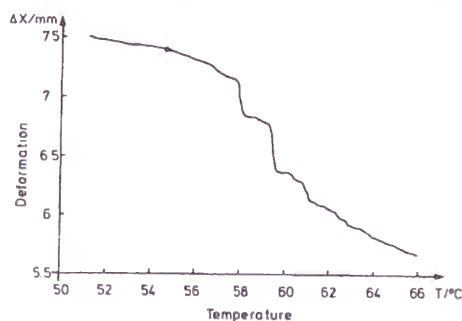


図 1-13：転移が完了したマルテンサイト合金を加熱したときの温度とマルテンサイト相の割合との関係.

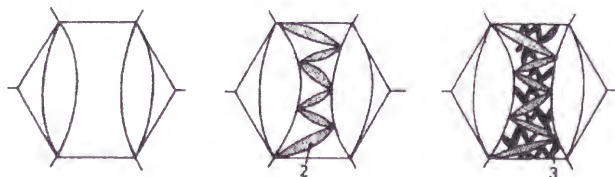


図 1-14：マルテンサイト転移で観られる自己相似的形態形成の模式図による説明.

さらに、高磁場下に合金を置くことで形成されるマルテンサイト相の形態に対し、フラクタル次元を求めるという研究がなされている [Kindo *et al.* 88, 89]. 図 1-15は冷却によって形成された形態 (左) と、磁場を印可することによって形成された形態 (右) の光学顕微鏡写真である. そして、磁場を印可して得られた形態の写真を用いて、ボックス・カウンティング法によって形態のフラクタル次元 D を測ると、 $D = 1.81 \pm 0.02$ であることが分かっている.

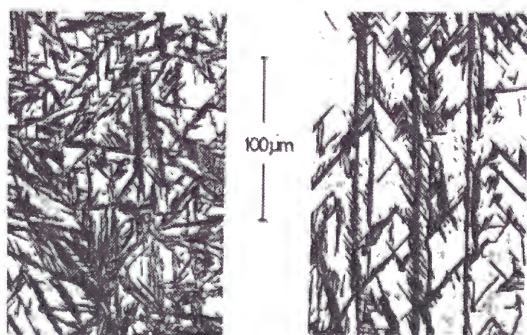


図 1-15：冷却によって形成される形態 (左) と、磁場を印可することによって形成される形態 (右) の光学顕微鏡写真.

1.1.2 成長速度が遅い場合 (秩序-無秩序転移合金)

秩序-無秩序転移合金では、生成相の成長速度が遅く、形態形成のダイナミクスを観察することができる。そのために、核生成によって生成相が出現し成長する転移初期から、転移が完了し生成相で構成された領域の構造が粗大化する後期過程までを観察する実験が、今まで様々な合金系に対してなされてきた。そこで以下では、主に立方 (cubic)-正方 (tetragonal) 晶構造相転移を起こす代表的な合金系で観られる形態を紹介する。

(1°) Nb-O

Nb は 300°C 以下では立方晶であるが、300°C 以上になると酸素を吸収して正方晶に構造相転移 (秩序-無秩序転移) することが知られている。実際、Nb の薄膜を用いて正方晶の領域が成長していく過程が電子顕微鏡によって観察されている [Landuyt 64]。図 1-16 は温度を 300°C 以上にしたときの薄膜の像であり、下から順に時間が経過したときの様子を表している。この図から次のような性質が分かる。(i) 正方晶は均一な核生成によって出現する。(ii) 核は微細なツイン (micro twin) 構造で構成され、ツイン構造の取りうる方向が2つ存在する (縦縞と横縞) ために、核も2種類存在する。(iii) 核の形状は等方的でない楕円形をしている。(iv) 核の生成および成長は正方晶の領域が試料全体を覆うまで続く。

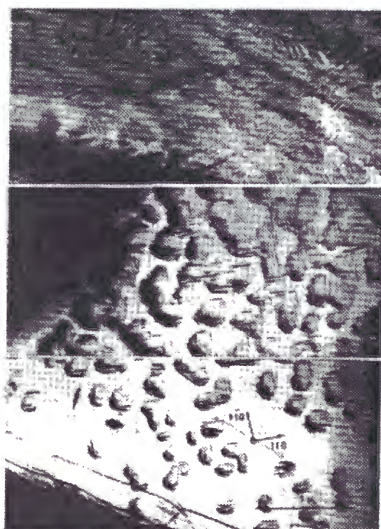


図 1-16：Nb-O 合金における正方晶領域の時間発展。下から上に時間が経過している。核の生成と成長が観られる転移初期から転移が完了する時点までが示されている。

(2°) Ni-V

秩序-無秩序転移する Ni_3V 合金を転移温度 (1045°C) 以下に冷却すると、母相と整合した円板状の核が生成して成長し、転移が完了した後も粗大化してツイン構造を形成することが確かめられている [Tanner 68]。この形態形成過程で注目すべき点は、転移初期では生成した核がランダムに分布しているが、核の数が増えると、同じヴァリエーションに含まれる核どうしが一定の方向に並ぶ傾向を示す点である。このように核がある方向に並んでできた形態はツイード (tweed) 構造と呼ばれている。実際、図 1-17 で示されるように、核 (白い部分) が [11] および $[\bar{1}\bar{1}]$ 方向に並んでいる様子が観察されている [Rioja and Laughlin 81]。

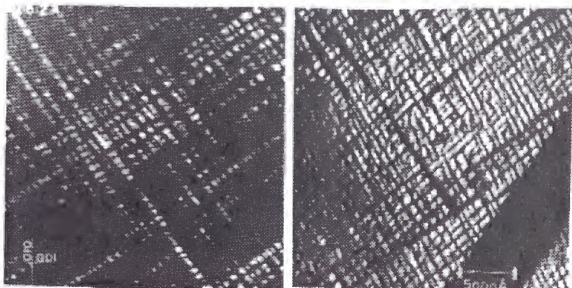


図 1-17: Ni-V 合金の秩序化過程で観られるツイード構造. 780°C で 6.8 時間, 時効析出したときの像. 白い部分が正方晶の対称性を持った核を表す. また, 右と左の写真はそれぞれ違ったヴァリエントを示している.

(3°) Cu-Au

50%-50% CuAu 合金は 410°C 以上では FCC 格子 ($a = 3.88\text{\AA}$) で構成される無秩序相であるが, 380°C 以下になると CuAu I と呼ばれる秩序相に転移 (秩序-無秩序転移) し, 結晶格子も FCT 格子 ($a = 3.96\text{\AA}$, $c = 3.67\text{\AA}$) へと変化する [Hirabayashi and Weissmann 62]. また, 380°C から 410°C の間では CuAu II と呼ばれる長周期構造が得られることが知られている. ここでは, 無秩序相から CuAu I への転移 (立方-正方晶構造相転移) に着目する. 先ず, 図 1-18 は, CuAu エピタキシャル薄膜を 550°C から室温へ緩やかに冷却したときの観察像であり, ツイン構造が確認できる [Maruyama and Yamamoto 90]. また, CuAu 合金を 420°C から 200°C へ 24 時間で 10°C の割合で冷却した場合に得られる形態が図 1-19 であり, この場合もツイン構造が形成される [Syutkina and Yakovleva 67].

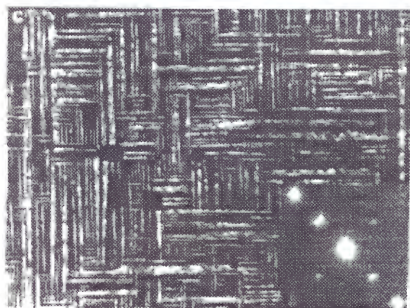


図 1-18: CuAu エピタキシャル薄膜で形成されたツイン構造.

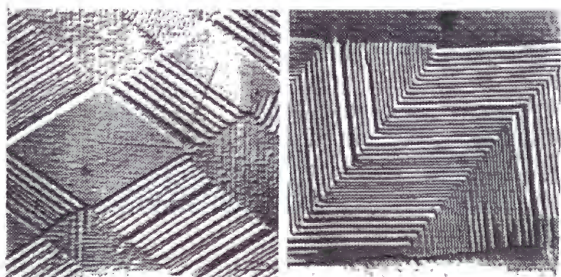


図 1-19: CuAu 合金で形成されたツイン構造.

また, CuAu I 構造における APD(anti phase domain) のサイズとツイン構造を構成する縞の幅の時間発展について測定した実験がある [Shiraishi *et al.* 95]. この実験では, 時効析出の時間が長くなると APD のサイズおよび縞の幅が大きくなっていくことがわかる (図 1-20 参照).

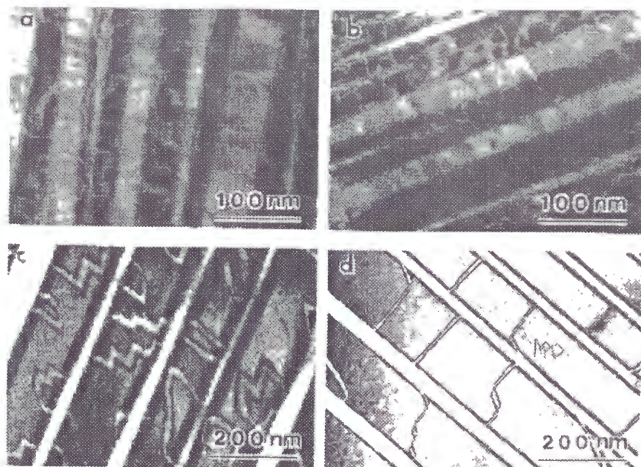


図 1-20：300°C で時効析出したときの CuAu I 構造. (a)10 分, (b)100 分, (c)1000 分, (d)10000 分.

(4°) Fe-Pt, Fe-Pd

1.1.1(2°) では, Fe-Pd, Fe-Pt 系合金をマルテンサイト合金として紹介したが, 適当に組成比を選ぶことによって (例えば Fe-50at%Pd, Fe-37at%Pt) 秩序-無秩序転移を起こすことも知られている. . . これらの合金についても時効析出によってツイード構造およびツイン構造が形成されることが確認されている [Zhang *et al.* 91]. 図 1-21は Fe-Pd 合金を 500°C で 3 時間時効析出したときの電子顕微鏡による観察像で, ツweed構造が示されている. また, 図 1-22は 500°C で 61 時間時効析出したときの像であり, ツイン構造が形成されているのが分かる.

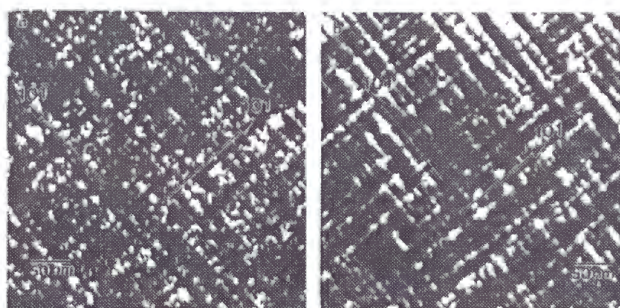


図 1-21：Fe-Pd 合金を 500°C で 3 時間時効析出したときの像. 右と左の図にはそれぞれ違ったヴァリエントが写されている.

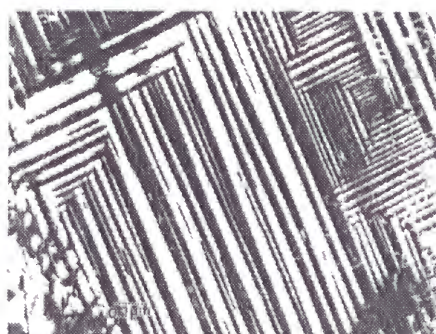


図 1-22：Fe-Pd 合金を 500°C で 61 時間時効析出したときの像.

(5°) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ は高温超伝導酸化物であり, 酸素が不足しているために酸素の入るべき空孔が存在する. 転移点は 700°C で, 転移点以上では空孔がランダムに分布し, 正方晶になっているが, 転移点より下では空孔が秩序化し, 斜方晶へと構造相転移する. この合金についても時効析出によってツイード構造およびツイン構造が形成されることが確認されている. 図 1-23は $\text{YBa}_2(\text{CuFe})_3\text{O}_{7-\delta}$ を時効析出

したときの電子顕微鏡による観察像で、ツイード構造が示されている [Zhu *et al.* 90]. また、図 1-24は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ で形成されたツイン構造である [Drake *et al.* 93].

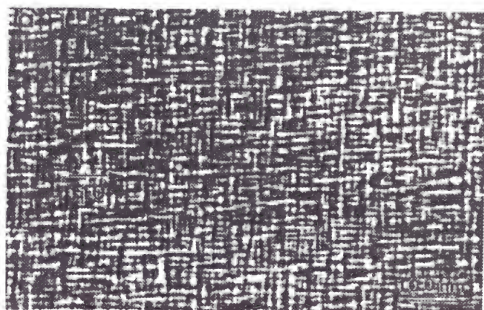


図 1-23： $\text{YBa}_2(\text{CuFe})_3\text{O}_{7-\delta}$ で観察されるツイード構造.

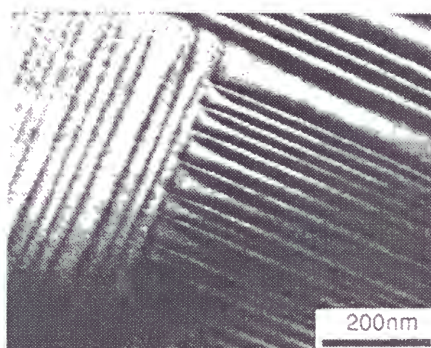


図 1-23： $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ で観察されるツイン構造.

1.2 形態形成に対するモデル

これまでに、相転移のカイネティクスを現象論的に取り入れ、構造相転移における形態の形成過程を記述するモデルがいくつか提案されてきた。例えば、マルテンサイト転移合金の場合は構造相転移による生成相の成長速度が固体の弾性波程度になるということで、慣性の効果を取り入れたモデル、また、秩序-無秩序転移合金の場合は原子の配列が無秩序状態が秩序状態へと緩和していく過程を考慮したモデルなどがある。

1.2.1 弾性波の影響

弾性波の影響 (慣性の効果) を考慮することによって、ツイン構造が形成されていく過程を記述することが試みられている。つまり、ツイン構造は弾性波によって伝播した格子歪みが増幅されて形成されたものであるというシナリオである。実際、次のような 1 次元モデルが提案されている [Bales and Gooding 91, Gooding and Reid 91]. 先ず、格子の弾性歪み e に対し、母相では $e = 0$ とし、相転移によって $e = \pm 1$ という自発的な歪みを持った 2 つのヴァリエントが生成することで 1 次元的な構造相転移を表現する。このとき、系の自由エナジ $F[e(x, t)]$ が歪みによる弾性エナジからの寄与のみで与えられ、1 次相転移を記述するために非線形効果を取り入れた形式で表されると仮定する。

$$F[e(x, t)] \equiv \int \left[\frac{1}{2} A \delta T e^2 - \frac{1}{4} B e^4 + \frac{1}{6} C e^6 + \frac{1}{2} D \left(\frac{de}{dx} \right)^2 \right] dx . \quad (1.1)$$

ただし, A, B, C, D は正定数で, $\delta T = T - T_c$ (T_c は転移点) であるとする. 次に, 弾性歪みの時間発展は散逸の効果と慣性の効果を考慮して

$$\frac{d^2}{dt^2} e = L \frac{d^2}{dx^2} \frac{\delta F}{\delta e} = L \frac{d^2}{dx^2} \left(A\delta T e + B e^3 + C e^5 - D \frac{d^2 e}{dx^2} + \gamma \frac{de}{dt} \right) \quad (1.2)$$

によって記述されるとする. 図 1-25 は実際に運動方程式 (1.2) を解いて得られた結果で, 格子の歪みが伝播しながら異なる自発的な歪みを持った 2 種類のヴァリエント $e = \pm 1$ が交互に現れることが分かる. このように, 弾性波による弾性歪みの伝播はツイーン構造を形成する原因と考えることもできる. しかしながら, この描像の正当性を実験によって確かめるには固体中の極めて短い時間で起こる現象 (典型定な固体中での音速は約 2000 [m/s] 程度) を観察しなければならないために極めて困難であろう.

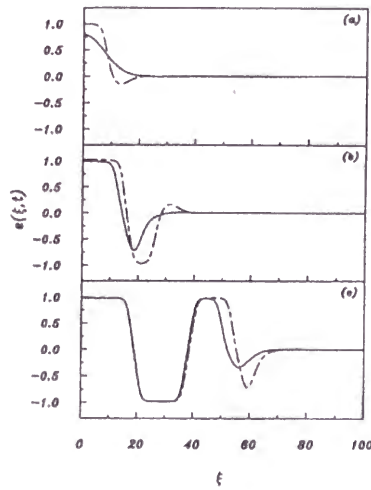


図 1-25: 慣性の効果を取り入れた 1 次元結晶の構造相転移で形成されるツイーン構造. (a) の実線は初期条件 ($t = 0$) として与える歪みを表し, $t=20$ のときの歪みが破線で表されている. (b), (c) の実線は適当な時間における歪みを表し, 破線は実線で表される時刻から時間ステップが 20 経過したときの歪みを表している.

1.2.2 モンテ・カルロ法によるツイード構造形成のシミュレーション

モンテ・カルロ法を用いてツイード構造のような核が一定の方向に並んだ形態を再現するシミュレーションが行われている [Wen *et al.* 81]. つまり, 初期条件として 2 種類のヴァリエントの核を同じ数だけ母相中にランダムに分布させ, 母相との歪みによる弾性エナジを系全体にわたって計算し, より弾性エナジが小さくなるように核を移動させて安定な核の配置を求める. 図 1-26 はシミュレーション結果で, ステップが進むにつれて核が 1 方向に揃っていく様子が確認できる. この結果より, ツweed構造は弾性エナジの低い安定な構造であるということがいえる. しかしながら, このシミュレーションでは相転移の微視的なカインेटクスを無視しているので, ツweed構造の形態形成過程を論じることはできない.

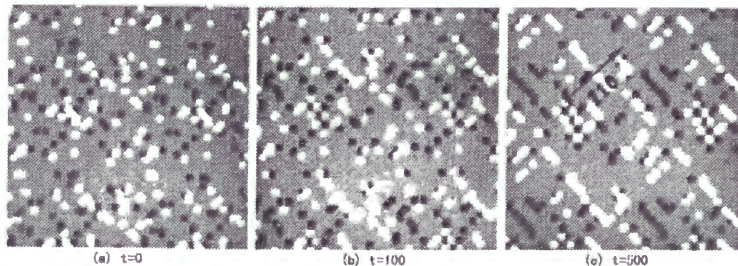


図 1-26: モンテ・カルロ法によって得られるツイード構造.

1.2.3 無秩序状態の緩和過程による時間発展

2 元合金で起こる秩序-無秩序転移のカイネティクス (無秩序状態の緩和) を考慮した、立方-正方晶構造相転移に伴う形態形成に対する 2 次元モデルが提案されている [Chen *et al.* 92]. 先ず, n を一方の原子に対する存在確率とし, 系の自由エナジ F がブラッグ-ウィリアムス近似によって見積もられる化学ポテンシャル F_{ch} と 2 種類のヴァリエントが共存することで生じる弾性エナジ F_{el} の和で与えられると仮定する.

$$F = F_{ch} + F_{el} = k_B T \int d\mathbf{r} (n(\mathbf{r}) \ln[n(\mathbf{r})] + [1 - n(\mathbf{r})] \ln[1 - n(\mathbf{r})]) + F_{el} . \quad (1.3)$$

次に, 時間発展については緩和過程を考えているので, $L(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ を輸送係数として

$$\frac{d}{dt} n(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' L(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\delta F}{\delta n(\mathbf{r}', t)} \quad (1.4)$$

で記述されるものとする. 実際に式 (1.4) をシミュレーションした結果が図 1-27 である. 初期条件として, 平均値として $n = \frac{1}{2}$ で表される無秩序状態に対し乱数を加えることで揺らぎの効果を取り入れたものを各格子点に与える. この図では, 時間が経つにつれて縞状の形態が形成されており, 緩和過程によるツイン構造の形成が定性的に再現できることが分かる. 以上のような取り組みによって $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ といった具体的な物質に対するシミュレーションもなされている [Semenovskaya and Khachatryan 91]. しかしながら, 式 (1.3) で考えている化学ポテンシャルは 2 次相転移に対するものなので, 初期の核の成長過程やツイードが形成される過程など母相と生成相が共存してできる形態については再現することができない.

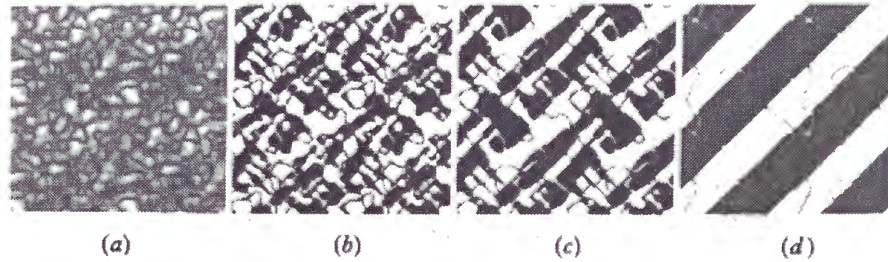


図 1-27: 無秩序状態の緩和過程を考慮した場合のツイン構造の形成過程シミュレーション. 各ヴァリエント領域内に見られる細線は APD を表している.

1.3 研究動機

1.1で見てきたように、結晶格子の対称性の変化を伴う1次相転移(構造相転移)が起こると(特に本研究では立方晶から正方晶への転移に着目する)、立方晶の(2次元)母相中に[10]と[01]方向に伸びた2種類の正方晶相が析出する。立方晶と正方晶では結晶格子の構造が異なるので、系全体として整合性を保つ(弾性場の連続性を保つ)ために弾性歪みが生じる。そして、弾性歪みのため正方析出相の成長段階に応じて次の3つの特徴的な形態が観察されている(図1-28参照)。

- (i) 正方晶核の異方的(楕円状, 正方形)成長。
- (ii) 正方晶核が[11], $[1\bar{1}]$ 方向に並ぶツイード構造。
- (iii) 2種類の正方析出相による[11], $[1\bar{1}]$ 方向への縞状構造(ツイン構造)。

1.2では構造相転移における形態形成に対するいくつかのモデルを概観してきたが、一連の形態形成がそれぞれの合金系で起こっているにもかかわらず、これらのモデルは特定の形態に対する形成過程しか記述できず決して満足のいくものではない。実際、核が成長する転移初期から構造相転移が完了し正方晶のドメインが粗大化していく粗視化過程までを統一して理解するには現状では不十分である。特に、立方晶の母相中で正方晶核が成長する過程、およびツイード構造が形成されていく過程を記述するモデルは無いように思われる。そこで、本研究の目的は図1-28で示されるような立方-正方晶構造相転移で特徴的な一連の形態形成を統一して表現するためのモデルを提案することである。秩序-無秩序転移に着目し、無秩序状態からの緩和過程を現象論的に取り入れ、さらに立方晶から正方晶へ構造変化することによる弾性エナジを考慮することによってモデルを構築し、立方-正方晶構造相転移で観察される一連の形態を再現することを試みる。

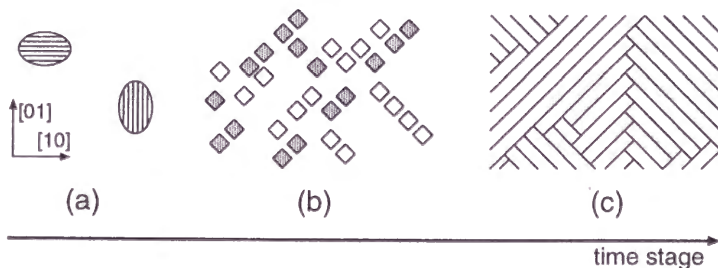


図1-28：モンテ・カルロ法によって得られるツイード構造。

2. 立方-正方晶構造相転移に伴う形態形成を記述する基本モデル

ここでは 1.3 の研究動機にしたがって、一次相転移を示す立方-正方、秩序-無秩序転移合金での形態形成を記述する現象論モデルを提案し、形態形成に対する弾性場の影響を調べる [Yamazaki 96, 97].

2.1 モデルの構築

立方-正方晶構造相転移は格子の対称性を考えることにより 3 成分の秩序パラメータ (ψ_1, ψ_2, ψ_3) で特徴付けることができる (3 次元の場合). (ψ_1, ψ_2, ψ_3) は秩序-無秩序転移のとき原子の存在確率に対応している. 例えば Cu-Au, Ni-V 合金の場合, 秩序パラメータの各成分は次のように表すことができる [LLS].

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{\psi}{4}[p(1) + p(2) - p(3) - p(4)], \\ \psi_2 &= \frac{\psi}{4}[p(1) - p(2) + p(3) - p(4)], \\ \psi_3 &= \frac{\psi}{4}[p(1) - p(2) - p(3) + p(4)].\end{aligned}\quad (2.1)$$

ここで, ψ は秩序パラメータの大きさを表し, $p(i)$ ($i = 1, 2, 3, 4$) は i 番目の格子点に存在する原子に応じて次のように値が割り当てられるものとする. (図 2-1 参照. (a) は Cu-Au, (b) は Ni-V の場合.)

$$p(i) = \begin{cases} +1, & (i \text{ 番目の格子に Cu (または Ni) 原子が存在するとき}) \\ -1, & (i \text{ 番目の格子に Au (または V) 原子が存在するとき}) \end{cases}\quad (2.2)$$

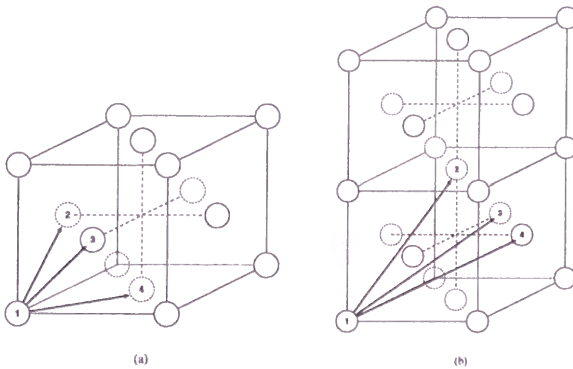


図 2-1: 各合金における結晶構造と格子点への番号付け.
(a) Cu-Au, (b) Ni-V.

以上のように定義すれば, (ψ_1, ψ_2, ψ_3) の値によって系の状態を表すことができる. つまり, 立方相では $\psi_1 = \psi_2 = \psi_3 = 0$ であり, 正方相では各成分が取りうる値の組み合わせによって表 2-1 にある a から f までの 6 つの状態を表すことができる. そして, 各成分に対し符号が異なる 2 つの状態 (例えば, a と b) は APD の関係にあり, 0 でない成分が異なる状態 (例えば, a と c と e) はそれぞれ異なった c 軸を持つヴァリアントに対応している (図 2-2 参照).

	ψ_1	ψ_2	ψ_3	c-axis
a	1	0	0	[100]
b	-1	0	0	
c	0	1	0	[010]
d	0	-1	0	
e	0	0	1	[001]
f	0	0	-1	

表 2-1：秩序-無秩序転移では原子の配置状態に応じて a から f までの 6 つの状態が存在する。各成分の符号の違いは APD に対応し、0 でない成分の違いは異なるヴァリエントを表す。

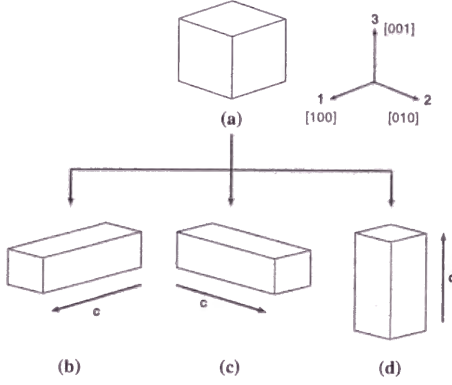


図 2-2：立方格子と正方格子。
正方格子の矢印は c 軸を表している。

以上の秩序パラメータおよび立方-正方晶転移によって引き起こされる弾性歪みに基づいて、1 次相転移を示す立方-正方、秩序-無秩序転移における自由エナジ F を表すことにする。(i) 化学ポテンシャル f_{ch} ：1 次相転移を表すために、次のような形で与えられると仮定する。

$$f_{ch} = \int dr \left[\sum_{i=1}^3 \left(\frac{a}{2} \psi_i^2 - \frac{1}{4} \psi_i^4 + \frac{1}{6} \psi_i^6 \right) + \frac{\gamma}{2} (\psi_1^2 \psi_2^2 + \psi_2^2 \psi_3^2 + \psi_3^2 \psi_1^2) \right] . \quad (2.3)$$

ここで、 a は冷却度であり、 γ に対しては (ψ_1, ψ_2, ψ_3) が表 2-1 の a から f の状態を表すために、 $\gamma > \frac{1}{4}$ という条件が課せられている。(ii) 弾性エナジ f_{el} ：線形弾性論により弾性エナジは

$$f_{el} = \int dr \left[\frac{\lambda_1}{2} (e_{11}^2 + e_{22}^2 + e_{33}^2) + \lambda_2 (e_{11}e_{22} + e_{22}e_{33} + e_{33}e_{11}) + \lambda_3 (e_{12}^2 + e_{23}^2 + e_{31}^2) \right] \quad (2.4)$$

で与えられる [LLE]。ここで、 $\lambda_i (i = 1, 2, 3)$ は立方晶の対称性を持った弾性定数であり、 $\lambda_1 - \lambda_2 - 2\lambda_3 = 0$ の場合には等方系と一致する。また、 e_{jk} は弾性歪みテンサであり、変位ベクタ $u_i (i = 1, 2, 3)$ を用いて $e_{jk} = \frac{1}{2} (\partial_j u_k + \partial_k u_j)$ のように定義される。(iii) 秩序パラメータと弾性場の結合項 f_{cp} ：立方-正方晶構造転移によって引き起こされる弾性歪みがもたらすエナジ増加分は次のように秩序パラメータと弾性場を結合することで取り入れることができる。

$$f_{cp} = \int dr \left[\alpha (\nabla \cdot \mathbf{u}) \sum_{i=1}^3 g(\psi_i^2) + \beta \sum_{i=1}^3 \partial_i u_i g(\psi_i^2) \right] . \quad (2.5)$$

ここで、結合定数 α, β はそれぞれ相転移前後での結晶格子の体積変化、および立方-正方晶の対称性の破れを考慮するために導入されている。 $g(\psi_i^2)$ の具体的な形式は応力の働いていない場合の転移による自発的な歪み (stress-free strain) と応力が働いている場合の歪みとの関係から決定すべきであるが (ただし、 $g(\psi_i^2 = 0) \equiv 0$)、ここでは単純化のために $g(\psi_i^2) \equiv \psi_i^2$ とする。(iv) 空間的な不均一性による項 f_{sp} ：相転移が空間的に不均一に進行する場合、秩序パラメータの状態で特徴付けられる複数のドメインが形成されるためにドメイン境界によるエナジの増加分を系の自由エナジに加えなければならない。ここで、ドメイン境界

には TB (Twin Boundary, 2 種類のヴァリエント間の境界) と APB (Anti Phase Boudary) によって図 2-3 で表されるような 3 種類の境界が存在することに注意すべきである. (a) TB, (b) APB, (c) TB+APB. 一般に, これら 3 種類のドメイン境界によるエナジ増加はそれぞれ異なるはずであるが, 本研究では弾性歪みの形態形成に対する影響を調べるのが目的であるので, ドメイン境界の違いがもたらす影響は考えない. つまり, ドメイン境界によるエナジの増加分を簡単に次式で表すことにする.

$$f_{sp} = \int d\mathbf{r} \frac{G}{2} (|\nabla \psi_1|^2 + |\nabla \psi_2|^2 + |\nabla \psi_3|^2) . \quad (2.6)$$

ここで, G は正定数である. したがって, 式 (2.3), (2.4), (2.5), そして式 (2.6) より系の自由エナジは次のように与えられる.

$$\begin{aligned} F(\psi_i, e_{jk}) &= f_{ch}(\psi_i) + f_{el}(e_{jk}) + f_{cp}(\psi_i, e_{jk}) + f_{sp}(\nabla \psi_i) , \\ &= \int d\mathbf{r} \left[\sum_{i=1}^3 \left(\frac{a}{2} \psi_i^2 - \frac{1}{4} \psi_i^4 + \frac{1}{6} \psi_i^6 \right) + \frac{\gamma}{2} (\psi_1^2 \psi_2^2 + \psi_2^2 \psi_3^2 + \psi_3^2 \psi_1^2) \right. \\ &\quad + \frac{\lambda_1}{2} (e_{11}^2 + e_{22}^2 + e_{33}^2) + \lambda_2 (e_{11} e_{22} + e_{22} e_{33} + e_{33} e_{11}) + \lambda_3 (e_{12}^2 + e_{23}^2 + e_{31}^2) \\ &\quad + \alpha (\nabla \cdot \mathbf{u}) (\psi_1^2 + \psi_2^2 + \psi_3^2) + \beta \sum_{i=1}^3 \partial_i u_i \psi_i^2 \\ &\quad \left. + \frac{G}{2} (|\nabla \psi_1|^2 + |\nabla \psi_2|^2 + |\nabla \psi_3|^2) \right] . \end{aligned} \quad (2.7)$$

式 (2.7) は, ψ を分極と見ることによって, 誘電体の構造相転移に対する自由エナジと見なすこともできる. 実際, この式と同様の定式化によって得られた自由エナジを用いてツイン構造を再現している研究もなされている [Torres 75, Nambu and Sagala 94].

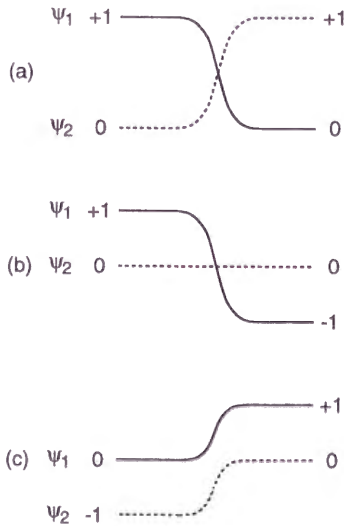


図 2-3: 1 次元的なドメイン境界. 実線は ψ_1 を, 破線は ψ_2 を表している.
(a)TB, (b)APB, (c)TB+APB.

秩序パラメータの時間発展として, 無秩序状態から秩序状態への緩和を考えているので, 次のような決定論的な TDGL 方程式に従うものと仮定する.

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial t} = -L_0 \frac{\delta F}{\delta \psi_i} , \quad (2.8)$$

($i = 1, 2, 3$). ここで L_0 は緩和率である. さらに, 弾性場 e_{jk} については釣り合いの式が成り立っていると
する.

$$\frac{\delta F}{\delta u_i} = 0, \quad (i = 1, 2, 3). \quad (2.9)$$

式 (2.9) は合金を弾性体と見たときの歪みの緩和時間に比べて原子配置の秩序化における特徴的な緩和時間が極めて長い場合には正当であると考えられる. 以上のような定式化を用いて, 相分離に伴って格子の体積が変化する場合の形態形成に及ぼす弾性歪みの影響を調べることも既に行われている [Onuki 89a, b].

2.2 静的な性質

方程式 (2.7), (2.8), (2.9) で記述される系のダイナミカルな性質をシミュレーションによって調べる前に, ここでは静的で空間的に均一な場合を考える.

2.2.1 転移による自発的な歪みと秩序パラメータとの関係

系に外部から応力がはたらいていない場合, 式 (2.3) における冷却度 a の大きさによって, 立方相と正方相との共存領域においてどちらの相がより安定であるかを決定することができる.

$$\begin{cases} 0 < a < \frac{3}{16}, & (\text{正方相がより安定}) \\ \frac{3}{16} < a < \frac{1}{4}, & (\text{立方相がより安定}) \end{cases} \quad (2.10)$$

次に, 転移による自発的な歪みと秩序パラメータとの関係を求める. 式 (2.9) より, 応力テンサ $\sigma_{jk} \equiv \frac{\delta F}{\delta e_{jk}}$ は次のように表される.

$$\begin{cases} \sigma_{jj} = (\lambda_1 - \lambda_2)e_{jj} + \lambda_2(\nabla \cdot \mathbf{u}) + \alpha(\psi_1^2 + \psi_2^2 + \psi_3^2) + \beta\psi_j^2, & (j = 1, 2, 3), \\ \sigma_{jk} = 2\lambda_3 e_{jk}, & (j \neq k). \end{cases} \quad (2.11)$$

ここで, 応力がはたらいていない条件 $\sigma_{jk} = 0$ が課せられているとき, 式 (2.11) より,

$$\begin{cases} e_{jj} = \left[-\frac{3\alpha+\beta}{3(\lambda_1+2\lambda_2)} + \frac{\beta}{3(\lambda_1-\lambda_2)} \right] (\psi_1^2 + \psi_2^2 + \psi_3^2) - \frac{\beta}{3(\lambda_1-\lambda_2)} \psi_j^2, & (j = 1, 2, 3), \\ e_{jk} = 0, & (j \neq k), \\ \nabla \cdot \mathbf{u} = -\frac{3\alpha+\beta}{\lambda_1+2\lambda_2} (\psi_1^2 + \psi_2^2 + \psi_3^2) \end{cases} \quad (2.12)$$

となり, 転移による自発的な歪みと秩序パラメータとの関係が得られる. 定数 $3\alpha + \beta$ は体積変化の大きさを表し, β は対称性の変化の度合いを表している. したがって, 立方格子からの正方歪みは $-\left(\frac{3\alpha+\beta}{3(\lambda_1+2\lambda_2)} + \frac{2\beta}{3(\lambda_1-\lambda_2)}\right)\psi_e^2$, $-\left(\frac{3\alpha+\beta}{3(\lambda_1+2\lambda_2)} - \frac{\beta}{3(\lambda_1-\lambda_2)}\right)\psi_e^2$ で与えられ, 転移前後における体積変化 $\nabla \cdot \mathbf{u}$ は $-\frac{3\alpha+\beta}{\lambda_1+2\lambda_2}\psi_e^2$ となる. ただし, $\psi = \pm\psi_e$ は (2.12) を (2.7) に代入して得られる次の自由エナジの極小値である.

$$F(\psi) = \frac{a}{2}\psi^2 - \frac{1}{4} \left(1 + \frac{2}{3} \left(\frac{(3\alpha+\beta)^2}{\lambda_1+2\lambda_2} + \frac{2\beta^2}{\lambda_1-\lambda_2} \right) \right) \psi^4 + \frac{1}{6}\psi^6. \quad (2.13)$$

2.2.2 弾性エナジの対称性について

秩序パラメータの成分 ψ_i ($i = 1, 2, 3$) が全て 0 の場合, 系は立方相にあり, 式 (2.7) における弾性エナジの部分 $f_{cl}(e_{jk})$ は確かに立方晶の対称性を持っている. ここで例えば, $\psi_1 \neq 0, \psi_2 = \psi_3 = 0$ の場合を考える.

このとき、系は c 軸が $[100]$ 方向に向いた正方相になっており、 $\frac{\delta F}{\delta \psi_1} = 0$ より ψ_1 は次式を満たしている。

$$\psi_1^4 - \psi_1^2 + a + 2\alpha(\nabla \cdot \mathbf{u}) + 2\beta e_{11} = 0. \quad (2.14)$$

いま、冷却度に対する弾性歪みの影響が小さい場合、 ψ_1 は

$$\psi_1^2 \cong \psi_0^2 + \Delta\psi, \quad (2.15)$$

と近似することができる。ただし、 ψ_0 は自由エナジの化学ポテンシャルからの寄与 (2.3) における平衡値であり、 $\psi_0^2 = \frac{1+\sqrt{1-4a}}{2}$ ($a < \frac{1}{4}$) を満たしている。 $\Delta\psi$ の 1 次までを考えると、

$$\Delta\psi = -\frac{2}{\sqrt{1-4a}} (\alpha(\nabla \cdot \mathbf{u}) + \beta e_{11}). \quad (2.16)$$

が得られる。したがって、式 (2.7), (2.15), (2.16) より、次式で表される弾性エナジが求まる。

$$\int d\mathbf{r} \left[\frac{\lambda'_1}{2} \epsilon_{11}^2 + \frac{\tilde{\lambda}_1}{2} (\epsilon_{22}^2 + \epsilon_{33}^2) + \lambda'_2 \epsilon_{11} (\epsilon_{22} + \epsilon_{33}) + \tilde{\lambda}_2 \epsilon_{22} \epsilon_{33} + \lambda_3 (\epsilon_{12}^2 + \epsilon_{23}^2 + \epsilon_{31}^2) \right], \quad (2.17)$$

ここで、 ϵ_{jk} は正方晶が持つ立方晶からの自発的な歪みを除いた弾性歪みを表しており、 $\lambda'_1, \tilde{\lambda}_1, \lambda'_2, \tilde{\lambda}_2$ は

$$\begin{aligned} \lambda'_1 &= \lambda_1 - \frac{2(\alpha+\beta)^2}{\sqrt{1-4a}}, & \tilde{\lambda}_1 &= \lambda_1 - \frac{2\alpha^2}{\sqrt{1-4a}}, \\ \lambda'_2 &= \lambda_2 - \frac{2\alpha(\alpha+\beta)}{\sqrt{1-4a}}, & \tilde{\lambda}_2 &= \lambda_2 - \frac{2\alpha^2}{\sqrt{1-4a}}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

で与えられる弾性定数であるので、弾性エナジ (2.17) は全体として正方晶の対称性を持っている。(ただし、弾性エナジでせん断歪みの部分は立方晶の対称性のままである。しかし、2次元系ではせん断歪みの部分も含めて正方晶の対称性を持つことになる。)

2.3 ダイナミクスに関する特別な場合

ここでは、形態形成の本質をより明確にするために、式 (2.7) において特別な場合をいくつか考える。

2.3.1 2次元系におけるモデル

2次元では、系の自由エナジ (2.7) は3種類のヴァリエントのうち2種類だけを考えればよい (図 2-4 参照) ので、次のように単純化される。

$$\begin{aligned} F(\psi_i, e_{jk}) &= \int d\mathbf{r} \left[\sum_{i=1}^2 \left(\frac{a}{2} \psi_i^2 - \frac{1}{4} \psi_i^4 + \frac{1}{6} \psi_i^6 \right) + \frac{\gamma}{2} \psi_1^2 \psi_2^2 \right. \\ &\quad + \frac{G}{2} (|\nabla \psi_1|^2 + |\nabla \psi_2|^2) + \frac{C_1}{2} e_1^2 + \frac{C_2}{2} e_2^2 + \frac{C_3}{2} e_3^2 \\ &\quad \left. + \alpha(\nabla \cdot \mathbf{u}) (\psi_1^2 + \psi_2^2) + \beta(\partial_1 u_1 \psi_1^2 + \partial_2 u_2 \psi_2^2) \right]. \end{aligned} \quad (2.19)$$

ここで、 C_1, C_2 そして C_3 は立方晶の対称性を持った弾性定数であり ($C_2 = C_3$ の場合は等方系に一致)、 e_1, e_2 そして e_3 は次式で定義される。

$$\begin{cases} e_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\partial_1 u_1 + \partial_2 u_2), \\ e_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\partial_1 u_1 - \partial_2 u_2), \\ e_3 = \frac{1}{2}(\partial_1 u_2 + \partial_2 u_1). \end{cases} \quad (2.20)$$

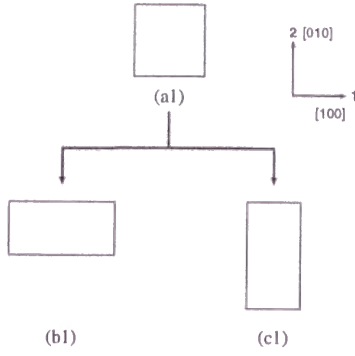


図 2-4：2次元における立方格子と正方格子.

2次元系における時間発展についてもやはり秩序パラメータに対してはTDGL方程式に従い、弾性場に対しては釣り合いの式が成り立っていると仮定する. すると、式(2.8), (2.9)より秩序パラメータについては、

$$\begin{aligned}\frac{\partial \psi_1}{\partial t} &= -L_0 \cdot [a\psi_1 - \psi_1^3 + \psi_1^5 + \gamma\psi_2^2\psi_1 - G\nabla^2\psi_1 + 2(Ae_1 + Be_2)\psi_1] , \\ \frac{\partial \psi_2}{\partial t} &= -L_0 \cdot [a\psi_2 - \psi_2^3 + \psi_2^5 + \gamma\psi_1^2\psi_2 - G\nabla^2\psi_2 + 2(Ae_1 - Be_2)\psi_2] ,\end{aligned}\quad (2.21)$$

となる. ここで、 A, B はそれぞれ結晶格子の体積変化、および立方晶から正方晶への対称性の変化を表す結合定数である. これらの定数は式(2.19)の α, β と次のような関係にある.

$$A = \frac{2\alpha + \beta}{\sqrt{2}}, \quad B = \frac{\beta}{\sqrt{2}}. \quad (2.22)$$

また、弾性場については、

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}\nabla_+^2 \{C_1 e_1 + A(\psi_1^2 + \psi_2^2)\} + \frac{1}{2}\nabla_-^2 \{C_2 e_2 + B(\psi_1^2 - \psi_2^2)\} + \sqrt{2}\partial_1\partial_2 C_3 e_3 &= 0, \\ \frac{1}{2}\nabla_-^2 \{C_1 e_1 + A(\psi_1^2 + \psi_2^2)\} + \frac{1}{2}\nabla_+^2 \{C_2 e_2 + B(\psi_1^2 - \psi_2^2)\} &= 0, \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\partial_1\partial_2 \{C_1 e_1 + A(\psi_1^2 + \psi_2^2)\} + \frac{1}{2}\nabla_+^2 C_3 e_3 &= 0,\end{aligned}\quad (2.23)$$

という式が成り立つ ($\nabla_\pm^2 \equiv \partial_1^2 \pm \partial_2^2$). ここで、一般性を失うことなく $B \leq 0$ と仮定することができる. いま、系に応力が課せられていないとすれば、式(2.12)と同様の関係が2次元の場合にも成り立つ.

$$\begin{cases} e_{10} &\equiv \nabla \cdot \mathbf{u} = -\frac{A}{C_1}(\psi_1^2 + \psi_2^2), \\ e_{20} &\equiv -\frac{B}{C_2}(\psi_1^2 - \psi_2^2), \\ e_{30} &\equiv 0. \end{cases}\quad (2.24)$$

2.3.2 粗大化過程における化学ポテンシャルの役割

立方-正方晶構造相転移が完了した後の粗大化過程においては、化学ポテンシャル f_{ch} に対し、式(2.19)の代わりに次式を用いることができる.

$$f_{\text{ch}} = \int d\mathbf{r} \left[\sum_{i=1}^2 \left(\frac{a'}{2} \psi_i^2 + \frac{1}{4} \psi_i^4 \right) + \frac{\gamma'}{2} \psi_1^2 \psi_2^2 \right]. \quad (2.25)$$

化学ポテンシャルに対し、式 (2.25) を仮定すると相転移は 2 次になる。しかしながら、粗大化過程に興味がある場合には、立方相と正方相の共存状態は考えなくてもよいので、 f_{ch} としては 2 種類の正方晶のヴァリアントに対する双安定な構造を持っていれば十分である。それゆえ、式 (2.25) の単純化は粗大化過程におけるドメイン構造の成長に関して影響を及ぼさないと考えられる。この場合、秩序パラメータの時間発展式 (2.21) は次のようになる。

$$\begin{aligned}\frac{\partial \psi_1}{\partial t} &= -L_0 \left[a' \psi_1 + \psi_1^3 + \gamma' \psi_2^2 \psi_1 - G \nabla^2 \psi_1 + 2(Ae_1 + Be_2) \psi_1 \right], \\ \frac{\partial \psi_2}{\partial t} &= -L_0 \left[a' \psi_2 + \psi_2^3 + \gamma' \psi_1^2 \psi_2 - G \nabla^2 \psi_2 + 2(Ae_1 - Be_2) \psi_2 \right].\end{aligned}\quad (2.26)$$

2.4 形態形成に対する弾性場の影響

ここでは、2.1, 2.3 で構築したモデルで記述される系に対するシミュレーションから得られる形態を紹介し、形態形成に対する弾性場の影響を説明する。まず、式 (2.21), (2.23) を 2 次元正方格子上で (または、式 (2.8), (2.9) を 3 次元正方格子上で) 数値的に解く。初期条件としては立方晶の母相中に正方晶の核を分布させておき、秩序パラメータに対する時間発展式はオイラー法により、弾性場に対する釣り合いの式はガウス-ザイデル法で緩和させることによって解く。また、境界条件については周期的境界条件を用いる。

2.4.1 単一核の成長

立方-正方晶転移初期で、核どうしの距離が相互作用を及ぼさない程離れている状況における単一核の成長を考える。シミュレーションの初期条件として、 $(\psi_1, \psi_2) = (0, +\psi)$ で表される小さい円形をした [01] 方向の c 軸を持つ正方晶核を 1 つ置く。シミュレーションで用いたパラメータの値は $a = 0.1, L_0 = 0.2, \gamma = 1.0, G = 0.3, C_1 = 0.5$, そして $C_2 = C_3 = 0.2$ である。ここで簡単のために、母相において結晶格子は正方格子であるが、弾性場としては等方系であると仮定した。式 (2.21) および式 (2.23) における結合定数 A と B については次の 3 つの場合を考える。場合 A: $A = -0.16, B = -0.12$, 場合 B: $A = 0.0, B = -0.12$ 場合 C: $A = 0.16, B = -0.12$ 。各場合においてシミュレーションは 64×64 および 128×128 の正方格子上で実行されている。

図 2-5 は単一核の時間発展を表しており、初期条件としておいた円形の (等方的な) 核が非等方に成長し、 $A \neq 0$ (場合 A, C) のときには楕円形になり、 $A = 0$ (場合 B) では正方形になっていることが示されている。また転移後、単位格子の体積が増加する場合 ($A < 0$)、[01] 方向への成長が抑制され (場合 A)、体積が減少する場合 ($A > 0$) には、[10] 方向への成長が抑制されている (場合 C) ことが分かる。つまり、対称性の変化が核を正方形へと非等方的成長させ、格子の体積変化が核を楕円形に成長される要因であると結論付けることができる。

さらに、式 (2.8) と (2.9) を $32 \times 32 \times 32$ の 3 次元格子上で解くことによって単一核の 3 次元的な成長を調べる。シミュレーションで用いたパラメータの値は $a = 0.1, L_0 = 0.07, G = 0.05, \lambda_1 = 0.4$, そして $\lambda_2 = \lambda_3 = 0.2$ である。シミュレーションの初期条件として、[001] 方向の c 軸を持つ小さい等方的な (球形の) 正方晶核を 1 つ置く。図 2-6 は計算結果であるが、次の 2 つの特徴的な形状が得られることが示されている。(a) 板状 ($\alpha = 0.04, \beta = 0.24$), (b) 棒状 ($\alpha = 0.24, \beta = -0.06$)。

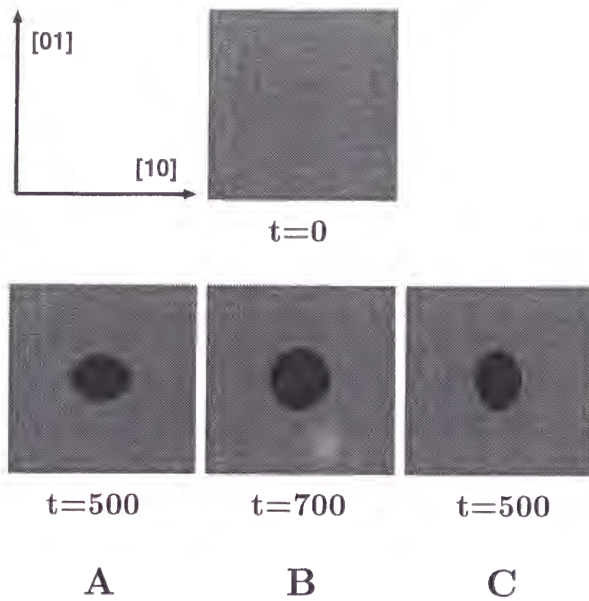


図 2-5：単一核成長のスナップショット．弾性場に関しては等方系を仮定している．A, B, C はそれぞれ, $A < 0$ ($\nabla \cdot \mathbf{u} > 0$), $A = 0$ ($\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$), $A > 0$ ($\nabla \cdot \mathbf{u} < 0$) に対応している．核のまわりの灰色の領域は立方晶の母相を表している．初期条件 ($t = 0$) として $[01]$ 方向の c 軸を持った正方晶の小さい円形の核を置いた．

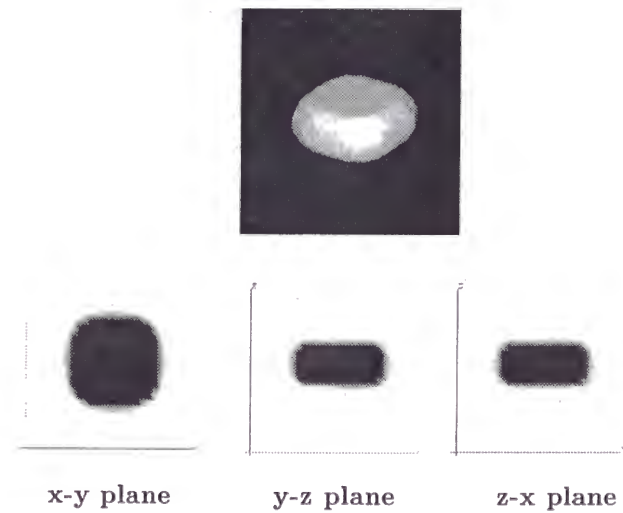


図 2-6(a)：3次元シミュレーションによる板状核のスナップショット．弾性場が立方晶の対称性を持っているためにドメインは正方形に成長している．
($\lambda_1 - \lambda_2 - 2\lambda_3 = -0.2 \neq 0$)

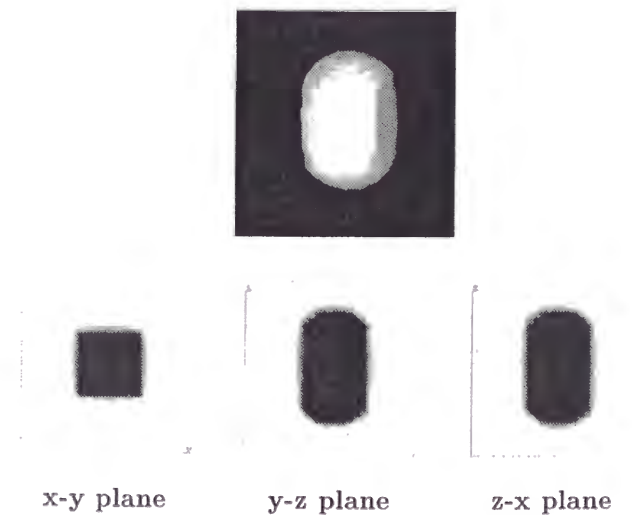
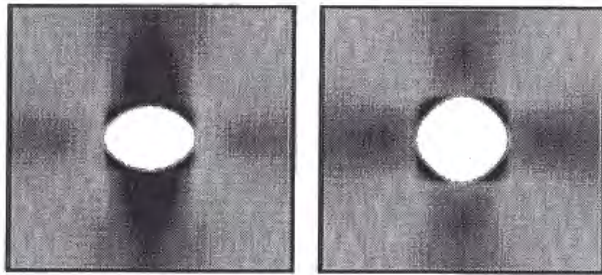


図 2-6(b)：3次元シミュレーションによる棒状核のスナップショット．弾性場が立方晶の対称性を持っているためにドメインは正方形に成長している．
($\lambda_1 - \lambda_2 - 2\lambda_3 = -0.2 \neq 0$)

以上のような単一核の非等方的な成長は弾性の観点から説明することができる。図 2-7 は 2 次元系におけるせん断歪みに対する弾性エナジ $\frac{C_2}{2}(e_2 - e_{20})^2 + \frac{C_3}{2}e_3^2$ を表した図である。ここで $e_{20} = -\frac{B}{C_2}\psi^2$ は転移によって生成した正方晶が持つ自発的な正方歪みである。図では正方晶の核を白い領域で表している。核のまわりの灰色の部分はその明暗によって、立方晶の母相が持つせん断弾性エナジの大きさを表している(暗い領域ほど弾性エナジは大きい)。この図より、弾性エナジが大きい領域で単一核の成長が遅くなっていることが分かる。つまり、弾性エナジが立方相と正方相との間の界面の進展を妨げているということである。そして、弾性エナジの高い部分が核のまわりに非等方に存在するために核の成長が非等方になっていると考えられる。



A $A=-0.16, t=300$ B $A=0.0, t=500$

A

B

図 2-7：単一核が成長しているときのせん断弾性エナジ。白い部分は正方晶の核を表している。また、核のまわりの立方晶に割り当てられているグレイ・スケールは弾性エナジの大きさの程度を表し、暗い部分ほどエナジは高い。

2.4.2 粗大化過程における形態形成

次に、立方-正方晶構造相転移が完了し、生成した正方晶のそれぞれのヴァリエントで形成されるドメインが成長していく過程(粗大化過程)における形態について考える。シミュレーションで用いたパラメータの値は、 $a = 0.07, L_0 = 0.2, G = 0.2, C_1 = 0.5$, そして $C_2 = C_3 = 0.2$ である。ここで、次の 2 つの場合の結果を紹介する。場合 D: $A = 0.0, B = -0.05$, 場合 E: $A = -0.2, B = -0.1$. それぞれの場合においてシミュレーションは 64×64 と 128×128 の 2 次元格子で行われる。いずれの場合も初期条件としては、 $(\psi_1, \psi_2) = (\pm\psi, 0)$ と $(0, \pm\psi)$ で表される小さい等方的な正方晶核をいくつかランダムに分布させたものを用いている。

図 2-8, 2-9 はそれぞれ、転移初期および粗大化過程における形態の時間発展を表している。図 2-8 において、特に他の核からの影響を受けていない核が、図 2-5 の場合と同様、異方的に(楕円状に)成長していることが分かる。また、図 2-9 は粗大化過程における形態の一例を示している。この図より、粗大化過程が進んでいくにしたがって縞状の形態(ツイン構造)が形成されることがわかる。縞状の形態(ツイン構造)は白と黒のドメインが交互に $[11]$ または $[1\bar{1}]$ の方向へ並ぶことによって形成されている。また、APB が各ドメイン内に存在しているが縞状の形態(ツイン構造)を形成するうえで必ずしも必要ではないように思われる。ここで、 $B' = 0$ の場合には縞状の構造が得られず、白と黒のどちらか一方のドメインがシステム・サイズまで大きくなることから、縞状の形態(ツイン構造)を形成するには異なる c 軸を持つヴァリエント同士が接触することによって生じる弾性歪みが必要であることがわかる。

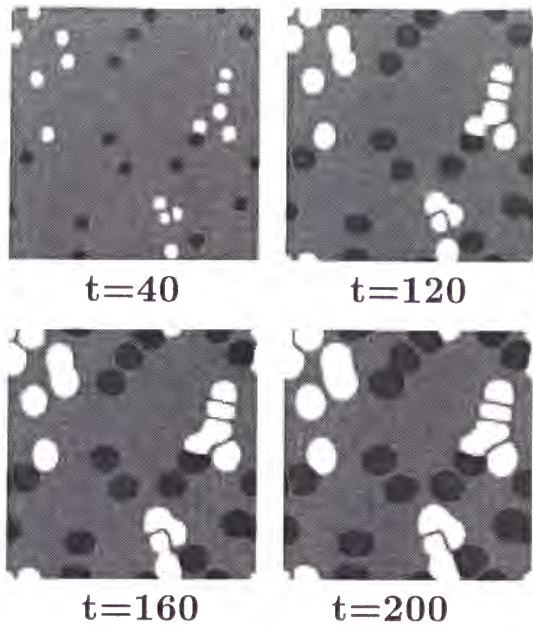


図 2-8：転移の初期における形態の時間発展.
 $A \neq 0$ のために ($A = -0.2, B = -0.1$),
 それぞれの核は互いに接触するまで楕円形に
 成長している.

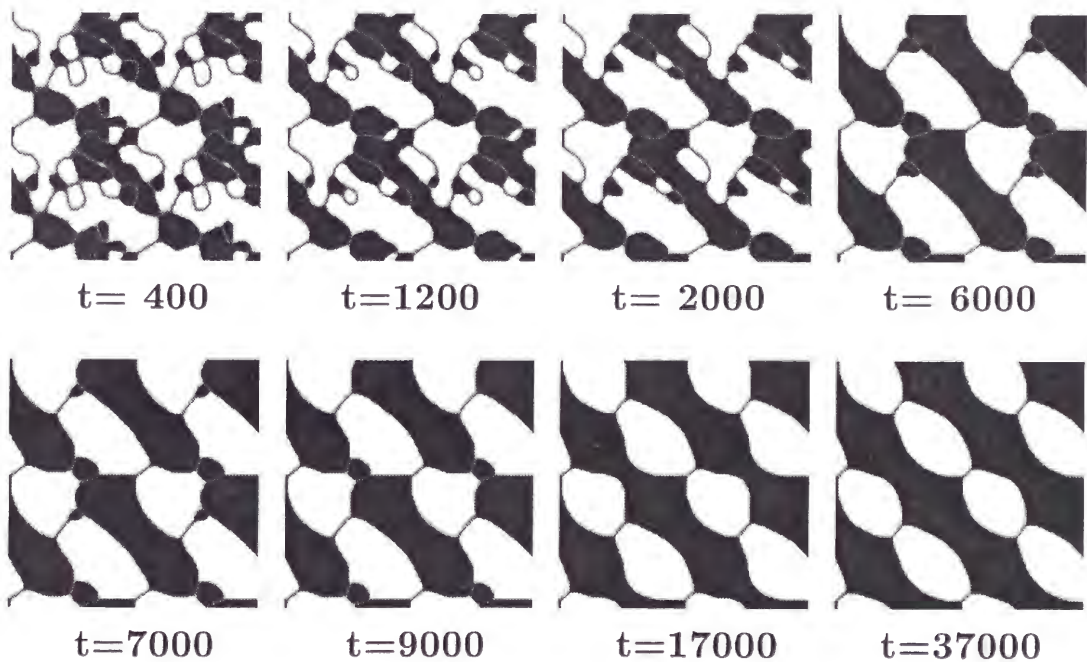


図 2-9：粗大化過程における形態の時間発展. 最終的な形態として縞状の形態 (ツイン構造)
 が得られる. ただし, APB が白いドメイン内に残っている ($t = 37000$).

図 2-9における縞状形態の形成はツイン境界の運動として理解することができる. 実際, ツイン境界の振る舞いを調べるために, 系にツイン境界しか存在しない状況を考える. シミュレーションで用いたパラメータの値は図 2-9の場合と同じである. 初期条件として, $(\psi_1, \psi_2) = (+\psi, 0)$ と $(0, +\psi)$ で表される小さい等方的な核をランダムに分布させその時間発展を見る. 図 2-10はツイン境界の時間発展を表している. 図より, ツイン境界が $[11]$ または $[\bar{1}\bar{1}]$ の方向へ向いた直線へと変化する傾向が見られる. そしてこの傾向は, 相転移

前後における結晶格子の体積変化の有無に関わらず起こることがわかる。図 2-10 の (a) と (b) は同じ初期条件から始めたシミュレーションで弾性の影響の強さが異なる 2 つの場合を示している。弾性の影響が強い場合 (b) には形態の発展が極めて遅くなり、成長が停止したかのように見える。

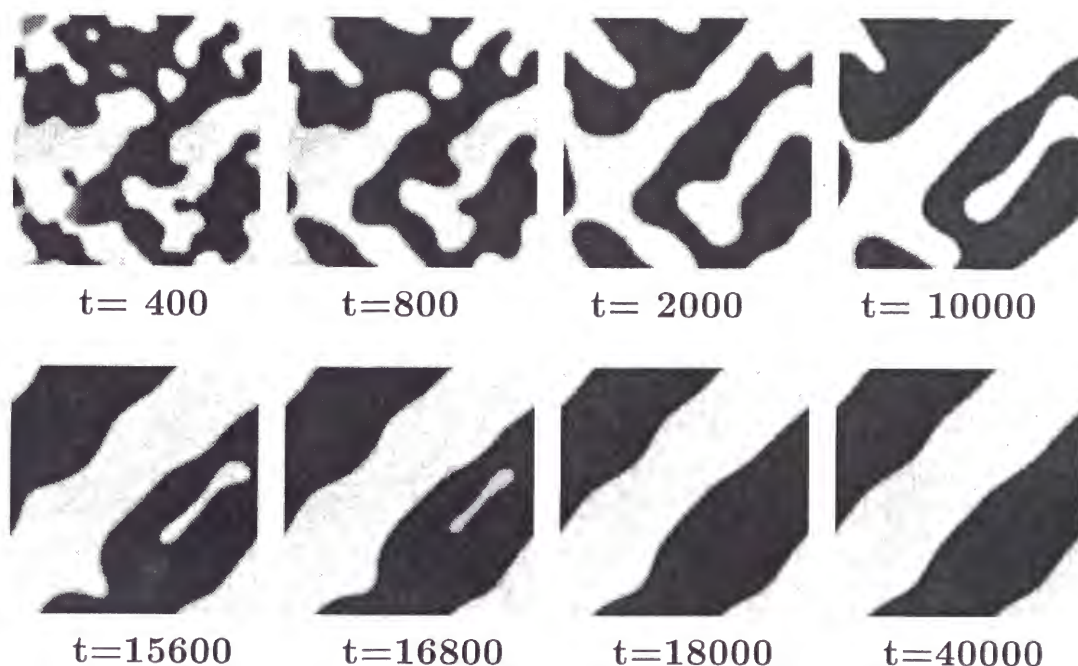


図 2-10(a)：ツイン境界の時間発展 (場合 D, $A = 0.0, B = -0.05$).
ツイン境界が $[1\bar{1}]$ 方向へ向いた直線になる傾向が見られる。



$t=30000$

図 2-10(b)：ツイン境界の時間発展
(場合 E, $A = -0.2, B = -0.1$).
場合 D に比べて弾性の影響が大きく、
ドメインの成長も遅くなっている。

これらの結果より、次のような点が興味深いと思われる。

- (i) ツイン境界が $[11]$ または $[1\bar{1}]$ 方向の直線になるという傾向。
- (ii) 弾性の影響が強い場合、形態形成の時間発展が遅くなること。

そこで、境界が移動しているときに境界にはたらく力を調べる。粗大化過程では、境界に対し次の 2 種類の力がはたらくと考えられる。

(i) 秩序パラメータの空間不均一性による力 F_{Op}

(ii) 弾性場から受ける力 F_{el}

界面動力学によれば、 F_{Op} は注目している界面上の点における曲率と関連しており、次のように表される。

$$[F_{Op}]_n = G\psi_e^2 \nabla \cdot \mathbf{n} , \quad (2.27)$$

ここで、 \mathbf{n} は注目している界面上の点における単位法線ベクタであり、 ψ_e は秩序パラメータの平衡値を表している。また、 F_{el} については

$$F_{el} = \frac{C_2}{\sqrt{2}} \nabla h(\mathbf{r}) , \quad (2.28)$$

$$h(\mathbf{r}) = \begin{cases} e_2 - e_{20} & (\text{黒のドメインのとき, } e_{20} > 0.) \\ -e_2 + e_{20} & (\text{白のドメインのとき, } e_{20} < 0.) \end{cases} \quad (2.29)$$

と見積もることができる。関数 $h(\mathbf{r})$ は転移による自発的な正方歪みからのずれを意味しており、 $[10]$ と $[01]$ の方向の入れ替えに対して不変な量である。したがって、 F_{el} は自発的な正方歪みの釣り合いから外れたために生じる力を表している。図 2-11 は以上のようにして求めた界面上にはたらいっている力を表している。(a) は F_{Op} , (b) は F_{el} , そして (c) は $F_{Op} + F_{el}$ で、界面に働く全体の力を表している。

これらの図より、次のような特徴が見られる。

(i) 界面は全体の力 $F_{Op} + F_{el}$ の向きに移動している (図 2-11(c)).

(ii) F_{Op} の大きさは曲がった界面で大きい (図 2-11(a)).

(iii) F_{el} は界面が $[11]$ または $[1\bar{1}]$ 方向の直線になるにつれて緩和していく (図 2-11(b)).

(iv) 2つの界面が引き付けあい、界面の組み替えが起こることによってツイン構造が形成される様子が見られる。

このような特徴にしたがって、何故粗大化過程においてツイン構造が形成されていくのかが次のように説明できる。まず粗大化過程の初期では、界面の移動は F_{Op} と F_{el} の競合で決定される。しかし、粗大化過程がすすむにしたがって、界面の曲率が小さくなるので F_{el} の影響が大きくなり、界面が $[11]$ または $[1\bar{1}]$ の方向へ向くことによって弾性の影響が緩和され、最終的に界面が直線で $[11]$ または $[1\bar{1}]$ の方向へ向くことのできる形態、つまりツイン構造が形成されることで界面の運動が止まると考えられる。

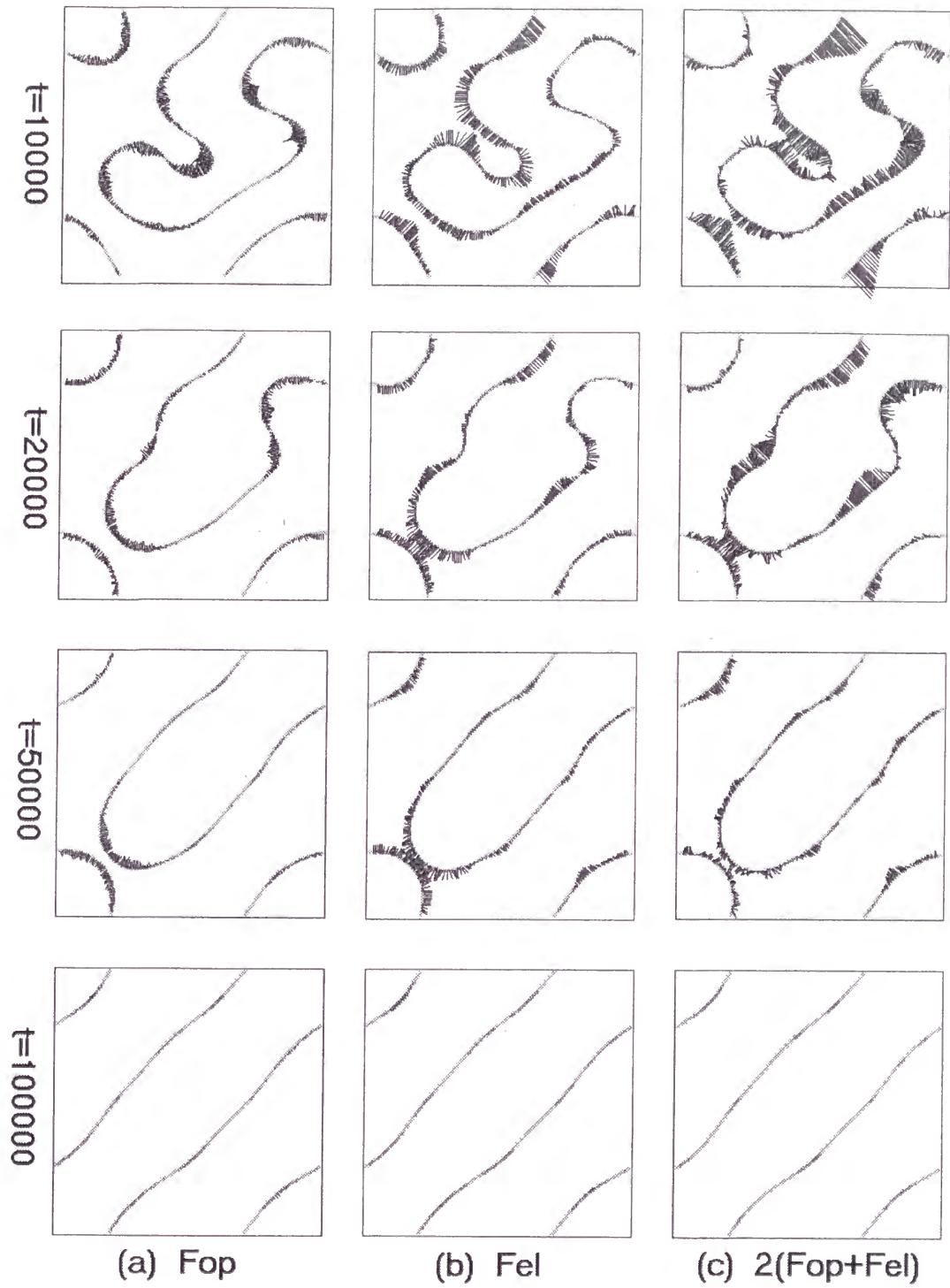


図 2-11：界面（ツイン境界）にはたらく力. (a) F_{op} , (b) F_{el} , そして (c) $F_{op} + F_{el}$.
(c) においては大きさを他の 2 倍にして表している.

2.5 粗大化過程におけるドメイン成長のダイナミクスに対する弾性場の影響

2.4では、界面の運動に対する弾性場の影響を主に、形態形成の観点から見てきたが、ここでは界面の運動によって特徴づけられるドメインのダイナミクスに対する弾性場の影響について考える。そこで、ドメインのダイナミクスを特徴付ける量として特徴的なサイズの時間発展 $l(t)$ に注目する。 $l(t)$ はドメイン境界の全長 $L_{DB}(t)$ の逆数に比例しており (図 2-12はドメイン境界の例)、粗大化過程では一般に $L_{DB}(t) \sim t^{-\alpha}$ という関係にしたがって $L_{DB}(t)$ が小さくなっていくことが知られている。そこで、以下では弾性場の影響によって指数 α がどのように変化していくのかを調べることにする。

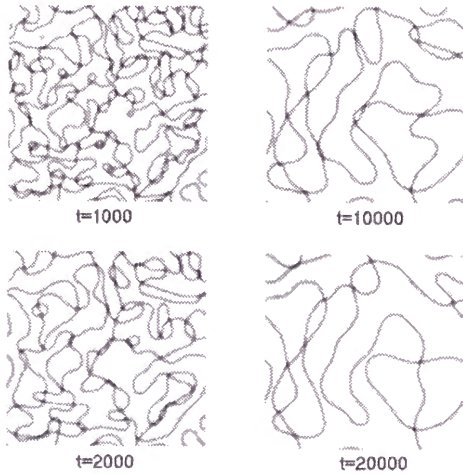


図 2-12：ドメイン境界の時間発展。
ツイン境界と APB の両方を含んでいる。

まず、粗大化過程でのドメインの時間発展を調べるために式 (2.23), (2.26) を解く。シミュレーションで用いたパラメータの値は $a' = -1.0$, $\gamma = 2.0$, $L_0 = 0.02$, $G = 0.5$, $C_1 = 0.5$, そして $C_2 = C_3 = 0.2$ である。また、結合定数 A は $A = 0$ とした。(つまり、相転移前後で結晶格子の体積変化が起こらない状況である。) ここで、3つの場合を考える。場合 F: $B = -0.05$, 場合 G: $B = -0.1$, そして場合 H: $B = 0.0$ 。場合 H は弾性効果の影響が無い場合に対応している。シミュレーションは周期境界条件で行った。初期条件として、各格子点の秩序パラメータ (ψ_1, ψ_2) に対し、 -0.05 から $+0.05$ までの範囲の乱数を割り当てる。

図 2-12は粗大化過程におけるドメイン境界のスナップショットを表している。また、図 2-13は場合 F, G, H における $L_{DB}(t)$ と時間の関係を両対数プロットしたものである。この数値計算による結果は次のようまとめられる。

- (i) 全ての場合において、 $L_{DB}(t)$ は時間のべきにしたがって小さくなる。実際、F の場合、 $\alpha \cong 0.39 \pm 0.02$, G の場合、 $\alpha \cong 0.31 \pm 0.02$, そして H の場合、 $\alpha \cong 0.50 \pm 0.02$ という結果を得た。
- (ii) B の大きさが大きくなるにつれてドメイン成長の時間発展は遅くなる。弾性の効果によってドメイン成長が遅くなるという結果は、合金の相分離で生じる 2 相の弾性定数が異なる場合のシミュレーションにおいても確認されている [Onuki and Nishimori 91, Nishimori and Onuki 90, 91]。
- (iii) H の場合、 $L_{DB}(t) \sim t^{-0.5}$ となり、界面駆動によるドメインの成長則に一致している。この傾向は相転移前後で結晶格子の変化が小さい Cu_3Au , Ni_3Mn 合金におけるドメイン成長則で確認されている。
(Cu_3Au については [Noda *et al.* 84, Shannon *et al.* 92], Ni_3Mn では [Katano *et al.* 88] を参照。)

現在のところ、 α と B との定量的な関係については明らかになっていない。

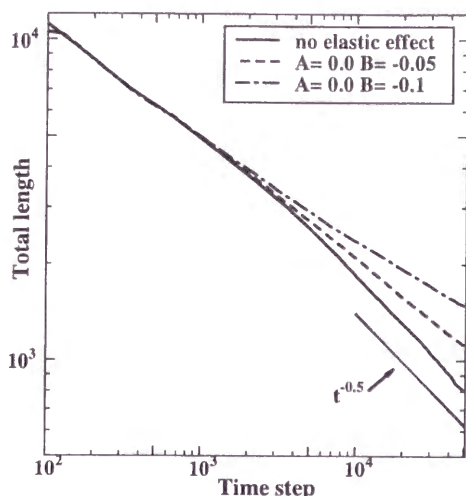


図 2-13：時間と $L_{DB}(t)$ の両対数プロット。プロットについては各場合それぞれ 20 回の試行の平均値である。破線は $B = -0.05$ で F の場合、1 点鎖線は $B = -0.1$ で G の場合、そして実線は $B = 0.0$ で弾性相互作用のない場合 (H) の結果を表している。

2.6 基本モデルによって得られる結果について

2.では 1 次、立方-正方、秩序-無秩序転移で観られる形態形成過程を記述するための基本モデルを提案し (2.1)、立方-正方晶の構造変化が形態形成に及ぼす影響を調べてきた。実際、2.4では 2 次元および 3 次元シミュレーションを行うことによって、いくつかの特徴的な形態が得られることを示した。先ず、構造相転移の初期における単一核の成長では (2.4.1)、楕円状、正形状、板状、棒状の形をした核が得られることが分かり、これらの形態のどれが選択されるかは相転移前後における結晶格子の体積変化によっていることが明らかになった。次に、粗視化過程においては (2.4.2)、ツイン構造が静的な構造として得られ、形態形成の機構を弾性場の立場から説明した。また、2.5では粗視化過程におけるドメイン境界の全長 $L_{DB}(t)$ が $L_{DB}(t) \sim t^{-\alpha} (\alpha > 0)$ という関係で減少していくことが示された。そして、指数 α は B が大きくなるにつれて小さくなることが分かった。

基本モデルに対する問題点、および以上の結果を踏まえた課題として、次のようなものが考えられる。

- (i) 基本モデルに対するシミュレーションではツイード構造をはっきりと再現することができなかった。ツイード構造は多数の核がある一定の方向へ並ぶという傾向によって形成されるので、多数の核を扱うためにより大きなシステム・サイズでシミュレーションを行うか、基本モデルをさらに粗視化する必要があるように思われる。
- (ii) 弾性場は長距離相互作用であり、一般に 2 次元系と 3 次元系では相互作用の性質が異なるので、系統だった 3 次元系のシミュレーションをする必要があるであろう。
- (iii) ドメイン境界を界面だと見なし、界面の運動方程式を導出することによって、より簡潔な形で形態形成を理解できるであろう。

3. 界面動力学の応用

2.4.1では、母相中の単一正方晶核の成長を、また2.4.2では、粗大化過程におけるツイン構造の形成をシミュレーションによって調べてきたが、これらの形態の成長については、単一核の成長であれば立方相と正方相の界面、また、ツイン構造の形成であれば異なるヴァリエント間の界面の運動と見なすことができる。したがってここでは、立方-正方晶構造相転移で観られる形態に対する界面の運動方程式を導出する [Yamazaki 98a].

3.1 弾性場の消去による基本モデルの単純化

まず、2.1および2.3.1で提案した基本モデルに現れる弾性場を消去し、弾性の効果を秩序パラメータの長距離相互作用として表す。この章以降では2次元系のみを取り扱うことにする。

3.1.1 基本モデル

モデルは弾性場と結合した非保存系のギンツブルグ-ランダウ自由エナジによって特徴づけられる。2次元系では秩序パラメータは2成分 (ψ_1, ψ_2) であり、次の決定論的TDGL方程式にしている。

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial t} = -L \frac{\delta F(\psi, e)}{\delta \psi_i}, \quad (i = 1, 2), \quad (3.1)$$

ここで、 L は緩和率であり、 e は弾性場を表している。また、 $F(\psi, e)$ は系の全自由エナジで

$$\begin{aligned} F(\psi, e) &= f_{\text{ch}} + f_{\text{sp}} + f_{\text{cl}} + f_{\text{cp}}, \\ &= \int d\mathbf{r} \left[\sum_{i=1}^2 \left(\frac{a}{2} \psi_i^2 - \frac{1}{4} \psi_i^4 + \frac{1}{6} \psi_i^6 \right) + \frac{\gamma}{2} \psi_1^2 \psi_2^2 + \frac{G}{2} (|\nabla \psi_1|^2 + |\nabla \psi_2|^2) \right. \\ &\quad \left. + \frac{K}{2} (\nabla \cdot \mathbf{u})^2 + \mu \sum_{j,k} \left(e_{jk} - \frac{\delta_{jk}}{2} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + A (\nabla \cdot \mathbf{u}) (\psi_1^2 + \psi_2^2) + B (c_{11} - c_{22}) (\psi_1^2 - \psi_2^2) \right], \quad (3.2) \end{aligned}$$

$(\gamma > \frac{1}{4})$ で与えられる。 a は冷却度であり、 G は正定数である。また、 K と μ は弾性定数であり、結晶学的には系は立方晶であるが、弾性エナジに関しては等方系と仮定する。そして、結合定数 A と B をそれぞれ、結晶格子の体積変化および立方晶から正方晶への対称性の変化を考慮するために導入し、一般性を失うことなく $B < 0$ とおく。 e_{jk} は弾性歪みテンサであり、変位ベクタ $u_i (i = 1, 2)$ によって $e_{jk} = \frac{1}{2}(\partial_j u_k + \partial_k u_j)$ と定義される。系の全自由エナジ(3.2)は4つの部分から構成されている。(i) 化学ポテンシャル f_{ch} , (ii) 弾性エナジ f_{cl} , (iii) ドメイン境界が存在することによるエナジ増加分 f_{sp} , (iv) 立方-正方晶構造相転移に伴う弾性歪みによる弾性エナジ f_{cp} 。 ψ_1 と ψ_2 のうち一方が0でない値 $\pm\psi_0$ を取るとき($\pm\psi_0$ は化学ポテンシャルの極小値)、秩序パラメータはそれぞれ[10]と[01]方向の c 軸を持った正方晶のヴァリエントを表している。原子配置の秩序化に関する特徴的な時間が合金中における弾性緩和時間に比べて極めて長い場合、弾性場 e_{jk} に関しては、釣り合いの関係を仮定しても構わないであろう。

$$\frac{\delta F}{\delta u_i} = 0, \quad (i = 1, 2). \quad (3.3)$$

3.1.2 弾性場の消去

応力テンサ σ_{jk} は自由エナジ (3.2) から次のように求められる.

$$\begin{aligned}\sigma_{jk} &\equiv \frac{\delta F}{\delta e_{jk}}, \\ &= K(\nabla \cdot \mathbf{u})\delta_{jk} + 2\mu \left(e_{jk} - \frac{\delta_{jk}}{2}(\nabla \cdot \mathbf{u}) \right) \\ &\quad + A(\psi_1^2 + \psi_2^2)\delta_{jk} + B(\psi_1^2 - \psi_2^2)(\delta_{j1}\delta_{k1} - \delta_{j2}\delta_{k2}).\end{aligned}\quad (3.4)$$

この応力テンサを用いれば, 自由エナジ (3.2) のうち, 弾性エナジ f_{el} と結合項 f_{cp} を次のように書き換えることができる.

$$\begin{aligned}f_{el} + f_{cp} &= \int d\mathbf{r} \left[\frac{A}{2}(\nabla \cdot \mathbf{u})(\psi_1^2 + \psi_2^2) + \frac{B}{2}(e_{11} - e_{22})(\psi_1^2 - \psi_2^2) + \frac{1}{2}\sigma_{jk}e_{jk} \right], \\ &= \int d\mathbf{r} \left[\frac{A}{2}(\nabla \cdot \mathbf{u})(\psi_1^2 + \psi_2^2) + \frac{B}{2}(e_{11} - e_{22})(\psi_1^2 - \psi_2^2) \right] - \frac{1}{2} \int \sigma_{jk}^{\text{ext}} u_k n_j dS.\end{aligned}\quad (3.5)$$

σ_{jk}^{ext} 系の境界 S にはたらく外部応力であり, n_j は系の内側から外側へ向いた S 上の単位法線ベクタである. そして, $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ を固定したときの弾性場 e_{jk} を消去するために, 式 (3.3) を解くと, 次の関係が得られる.

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = -\frac{A}{K+\mu}(\psi_1^2(\mathbf{r}) + \psi_2^2(\mathbf{r})) + \frac{B}{K+\mu} \int d\mathbf{r}' \nabla_-^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (\psi_1^2(\mathbf{r}') - \psi_2^2(\mathbf{r}')) , \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned}e_{11} - e_{22} &= -\frac{B}{\mu}(\psi_1^2(\mathbf{r}) - \psi_2^2(\mathbf{r})) \\ &\quad + \frac{A}{K+\mu} \int d\mathbf{r}' \nabla_-^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (\psi_1^2(\mathbf{r}') + \psi_2^2(\mathbf{r}')) \\ &\quad + \frac{K}{\mu(K+\mu)} B \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \nabla_-^4 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') G(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') (\psi_1^2(\mathbf{r}'') - \psi_2^2(\mathbf{r}'')) .\end{aligned}\quad (3.7)$$

ここで, $\nabla_-^2 \equiv \partial_1^2 - \partial_2^2$ であり, グリーン関数 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は

$$\nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (3.8)$$

で定義されている. いま, 外部応力が働いていないとすれば ($\sigma_{jk}^{\text{ext}} \equiv 0$), 系の全自由エナジ (3.5) は式 (3.6) と (3.7) を用いることによって ψ_i で表すことができる.

$$\begin{aligned}F(\psi) &= \int d\mathbf{r} \left[\sum_{i=1}^2 \left(\frac{a}{2}\psi_i^2 - \frac{1}{4}\psi_i^4 + \frac{1}{6}\psi_i^6 \right) + \frac{\gamma}{2}\psi_1^2\psi_2^2 + \frac{G}{2}(|\nabla\psi_1|^2 + |\nabla\psi_2|^2) \right. \\ &\quad - \frac{A^2}{2(K+\mu)}(\psi_1^2(\mathbf{r}) + \psi_2^2(\mathbf{r}))^2 - \frac{B^2}{2\mu}(\psi_1^2(\mathbf{r}) - \psi_2^2(\mathbf{r}))^2 \\ &\quad + \frac{AB}{K+\mu}(\psi_1^2(\mathbf{r}) + \psi_2^2(\mathbf{r})) \int d\mathbf{r}' \nabla_-^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (\psi_1^2(\mathbf{r}') - \psi_2^2(\mathbf{r}')) \\ &\quad \left. + \frac{K}{2\mu(K+\mu)} B^2 (\psi_1^2(\mathbf{r}) - \psi_2^2(\mathbf{r})) \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \nabla_-^4 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') G(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') (\psi_1^2(\mathbf{r}'') - \psi_2^2(\mathbf{r}'')) \right].\end{aligned}\quad (3.9)$$

式 (3.9) を見ると, 弾性場によって 2 種類の寄与があることが分かる. 1 つは $-\frac{A^2}{2(K+\mu)}(\psi_1^2 + \psi_2^2)^2 - \frac{B^2}{2\mu}(\psi_1^2 - \psi_2^2)^2$ であり, この項は局所的な寄与を表し, 転移温度を上げる効果をもたらす. もう 1 つは長距離相互作用であり, AB の項と B^2 の項という 2 つの部分から成り立っている. AB の項は結晶格子の体積変化による弾性の効果を, また, B^2 の項は立方晶から正方晶への構造の変化に伴う弾性の効果を表している.

3.2 界面の運動方程式

ここでは次の2つの状況における界面の運動方程式を導出する。1つは立方-正方晶構造相転移初期における正方晶核の成長に対してであり、もう1つは粗大化過程に対するツイン境界の運動について考える。

3.2.1 枠組み

界面の運動方程式を導出するために、以下のような界面動力学の方法を応用する [Kawasaki and Ohta 83, Ohta 90]。まず、秩序パラメータ φ が次の運動方程式 (TDGL 方程式) に従う系を考える。

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\Gamma \frac{\delta H}{\delta \varphi} . \quad (3.10)$$

ここで、 Γ は緩和率であり、 H は自由エナジで

$$H = H_{\text{ch}}(\varphi) + \int d\mathbf{r} \frac{C}{2} |\nabla \varphi|^2 + H_{\text{int}}(\varphi) \quad (3.11)$$

で与えられる。 C は正定数である。また、 $H_{\text{ch}}(\varphi)$ は局所的な化学ポテンシャルであり、 $H_{\text{int}}(\varphi)$ は長距離相互作用を表している。いま、ドメインの形態が明確に定義できる界面によって特徴付けられているならば、 φ は界面近傍以外では一定とみなすことができ、近似的に次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} \nabla \varphi &\simeq -\mathbf{n}(a) \delta(u(\mathbf{r}, t)) \Delta \varphi_0 , \\ \dot{\varphi} &\simeq v_n(a) \delta(u(\mathbf{r}, t)) \Delta \varphi_0 . \end{aligned} \quad (3.12)$$

1次元界面の模式的な図が図3-1に示されている。 $\mathbf{n}(a)$ は界面上の点 a における界面の単位法線ベクタであり、 $u(\mathbf{r}, t)$ は界面上で0となる関数であり、また、 $v_n(a)$ は界面の速度の法線成分を表している。さらに、 $\Delta \varphi_0 (> 0)$ は2つの安定な相に割り当てられた秩序パラメータの値の差である。

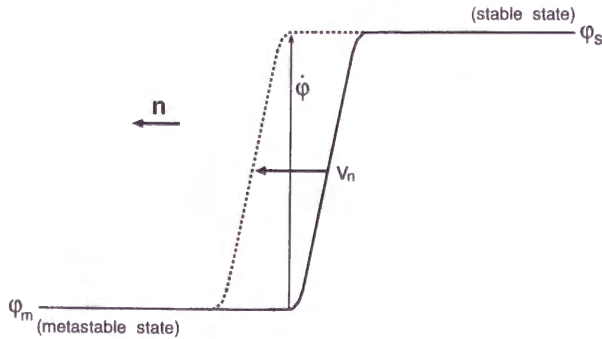


図3-1：安定状態 φ_s と準安定状態 φ_m との1次元界面。 \mathbf{n} は φ_s から φ_m に向けた単位法線ベクタであり、 v_n は界面の速度の法線成分である。

ここで、 $\delta \mathbf{r}$ の方向への仮想仕事を考える。仮想仕事は $-\delta \mathbf{r} \cdot \frac{\delta H}{\delta \mathbf{r}}$ で表されるので、式 (3.10) より、次の関係式が得られる。

$$-\delta \mathbf{r} \cdot \frac{\delta H}{\delta \mathbf{r}} = -\delta \mathbf{r} \cdot \nabla \varphi \frac{\delta H}{\delta \varphi} = \delta \mathbf{r} \cdot \nabla \varphi \frac{1}{\Gamma} \dot{\varphi} . \quad (3.13)$$

したがって、式 (3.11) と式 (3.12) を式 (3.13) 代入すると、界面の運動方程式は

$$v_n(a) = -\frac{C\Gamma}{\sigma} \Delta H_{\text{ch}} - C\Gamma \nabla \cdot \mathbf{n}(a) - \frac{C\Gamma}{\sigma} \frac{\delta H_{\text{int}}}{\delta \varphi} \Delta \varphi_0 \quad (3.14)$$

と表すことができる。式 (3.14) において σ は界面張力であり、 $\sigma \equiv C \int (\partial_n \varphi)^2$ と定義される (∂_n は $\mathbf{n}(a)$ への方向微分を意味する)。いま考えている状況では、 $\sigma \approx C(\Delta\varphi_0)^2$ とすることができる。また、 ΔH_{ch} は安定状態と準安定状態との化学ポテンシャルの差を表している。

3.2.2 転移初期

ここでは、立方-正方晶構造相転移の初期で母相中に生成した核が他の核からの影響を受けないほど核どうしの間隔が離れている状況を考える。この状況では、単一の核の成長を考えればよいので $\psi_2 \equiv 0$ として、着目する単一核が $\psi_1 = +\psi_0$ で表されるものとする。すると、界面は正方晶の核 ($\psi_1 = +\psi_0$) と母相 ($\psi_1 = 0$) との間に形成され、式 (3.9) より、単一核の成長に対する自由エナジ $F(\psi_1)$ は次式のように表される。

$$F(\psi_1) = \int d\mathbf{r} \left[\frac{a}{2} \psi_1^2 - \frac{1}{4} \left(1 + \frac{2A^2}{K+\mu} + \frac{2B^2}{\mu} \right) \psi_1^4 + \frac{1}{6} \psi_1^6 + \frac{G}{2} |\nabla \psi_1|^2 \right. \\ \left. + \frac{AB}{K+\mu} \psi_1^2(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_1^2(\mathbf{r}') \right. \\ \left. + \frac{K}{2\mu(K+\mu)} B^2 \psi_1^2(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \nabla^4 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \psi_1^2(\mathbf{r}'') \right]. \quad (3.15)$$

したがって、式 (3.14) より単一核の成長に関する界面の運動方程式は

$$v_n = -\frac{GL}{\sigma} F_{\text{ch}}(\psi_0) - GL \nabla \cdot \mathbf{n}(a) \\ - \frac{4GL\psi_0^4}{\sigma(K+\mu)} AB \int_D d\mathbf{r}' \nabla^2 G(\mathbf{r}(a), \mathbf{r}') \\ - \frac{2GLK\psi_0^4}{\sigma\mu(K+\mu)} B^2 \int_D d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \nabla^4 G(\mathbf{r}(a), \mathbf{r}'') G(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') , \quad (3.16)$$

となる。ここで、 $\sigma \simeq G\psi_0^2$ であり、 $F_{\text{ch}}(\psi_0)$ は準安定状態にある母相と安定状態にある生成核との間の化学ポテンシャルの差を表しており、 $a < \frac{3}{16} (1 + \frac{2A^2}{K+\mu} + \frac{2B^2}{\mu})^2$ のとき $F_{\text{ch}}(\psi_0) < 0$ となる。 \mathbf{n} は生成核から母相へと向いた界面の単位法線ベクタであり、積分すべき領域 D は生成した核内部を指している。

3.2.3 粗大化過程

立方-正方晶転移が終了した後の粗大化過程におけるツイン境界に界面として注目する。実際の合金では APB も存在するが、ここではツイン境界のみを取り扱うことにする。この状況では各格子点の (ψ_1, ψ_2) は $(+\psi_0, 0)$ または $(0, +\psi_0)$ のどちらかの値を取り、界面近傍以外では $\psi_1 + \psi_2 = \psi_0$ が成り立っていると考える。すると、 $\phi \equiv \psi_1 - \psi_2$ で定義される新しい秩序パラメータ ϕ を導入することによって系の自由エナジ (3.9) を単純化することができる。 ϕ は立方-正方晶構造相転移での対称性の破れを表し、 $\phi = +\psi_0$ ($(\psi_1, \psi_2) = (+\psi_0, 0)$) と $\phi = -\psi_0$ ($(\psi_1, \psi_2) = (0, +\psi_0)$) はそれぞれ、[10] および [01] の方向に c 軸を持った正方晶に対応している。ツイン構造は A の値に関係なく形成されることが、基本モデルのシミュレーションによって分かっているので、ここでは $A = 0$ とし、式 (3.9) における B^2 の項のみを考慮することにする。さ

らに, $\psi_1\psi_2 = 0$, $\psi_1^2 - \psi_2^2 = \psi\phi$ および $\psi_1^2 + \psi_2^2 = \psi_0^2$ の関係を用いることによって, 系の自由エナジを ϕ で表すことができる.

$$F(\phi) = \int d\mathbf{r} \left[\frac{G}{2} |\nabla\phi|^2 + \frac{K\psi_0^2}{2\mu(K+\mu)} B^2 \phi(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \nabla^4 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') G(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \phi(\mathbf{r}'') \right] \quad (3.17)$$

ここで, 定数部分は消去した. いま, ϕ についても TDGL 方程式 $\frac{\partial\phi}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta\phi}$ が適用できるとすれば粗大化過程における界面の運動方程式は次のように与えられる.

$$\begin{aligned} v_n &= -GL\nabla \cdot \mathbf{n}(a) - \frac{2GLK\psi_0^3}{\sigma'\mu(K+\mu)} B^2 \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \nabla^4 G(\mathbf{r}(a), \mathbf{r}') G(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \phi(\mathbf{r}'') , \\ &= -GL\nabla \cdot \mathbf{n}(a) - \frac{2GLK\psi_0^3}{\sigma'\mu(K+\mu)} B^2 \int d\mathbf{k} \frac{(k_1^2 - k_2^2)^2}{|\mathbf{k}|^4} \hat{\phi}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(a)} , \end{aligned} \quad (3.18)$$

ここで, $\sigma' \simeq 4G\psi_0^2$ であり, \mathbf{n} は $\phi = +\psi_0$ から $\phi = -\psi_0$ へ向いた単位法線ベクタである (図 3-2 参照). $\hat{\phi}(\mathbf{k})$ は $\phi(\mathbf{r})$ をフーリエ変換したものである. 式 (3.18) は [11] または $[\bar{1}\bar{1}]$ 方向に揃った直線界面の集合 (つまり, ツイン構造) が静止した状態 ($v_n \equiv 0$) であることを示している. その理由は, 式 (3.18) において $\nabla \cdot \mathbf{n} = 0$ は界面が直線ということであり, 直線界面が [11] または $[\bar{1}\bar{1}]$ 方向に並ぶと $k_1 \neq \pm k_2$ を満たす波数で $\hat{\phi}(\mathbf{k}) = 0$ となるからである. それゆえ, ツイン構造は異なる 2 つのヴァリエントで形成される最終的な構造であるといえる.

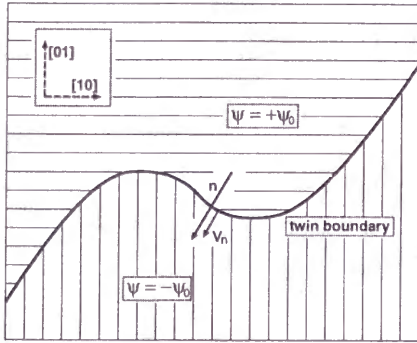


図 3-2: 粗大化過程におけるツイン境界.
 $+\psi_0$ と $-\psi_0$ はそれぞれ [10] および [01]
 方向に c 軸を持つ正方晶に対応している.
 単位法線ベクタ \mathbf{n} は $+\psi_0$ から $-\psi_0$ に
 向いている.

次にツイン構造の安定性について考える. 式 (3.18) を導出する際に求める緩和の駆動力 $-\frac{\delta F}{\delta\phi}$ は次のようになる.

$$\begin{aligned} -\frac{\delta F}{\delta\phi} &= G\nabla^2\phi - \frac{K\psi_0^2}{\mu(K+\mu)} B^2 \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \nabla^4 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') G(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \phi(\mathbf{r}'') , \\ &= - \int d\mathbf{k} \left(G|\mathbf{k}|^2 + gB^2 \frac{(k_1^2 - k_2^2)^2}{|\mathbf{k}|^4} \right) \hat{\phi}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} , \end{aligned} \quad (3.19)$$

($g \equiv \frac{K\psi_0^2}{\mu(K+\mu)}$). 式 (3.19) の第 2 項 $gB^2 \frac{(k_1^2 - k_2^2)^2}{|\mathbf{k}|^4}$ は $|\mathbf{k}|$ には依存せず, その方向のみに依存するので, この第 2 項は転移温度に対し非等方的な補正をもたらすことが分かる. 第 1 項 $G|\mathbf{k}|^2$ のみが $|\mathbf{k}|$ に依存しているので, 系が一樣な場合 ($\hat{\phi}(\mathbf{k} \neq 0) \equiv 0$) に自由エナジの最小が得られる. したがって, 一樣状態が安定であり, ツイン構造は $\hat{\phi}(\mathbf{k}) \neq 0$ と $k_1 = \pm k_2$ を満たす 0 でない $|\mathbf{k}|$ が存在するという点で不安定な状態であると考えられる. さらに式 (3.18) から, ツイン構造の幅については特徴的な長さが存在しないことがわかる. つまり, ツイン構造の周期は正方晶のドメインが粗大化していく過程を記述するカイネティクスによって決まっている訳ではないということである. したがって, ツイン構造の周期は転移初期の核生成率に強く依存しているように思われる.

3.3 初期核の運動方程式

2.4.1では、基本モデルをシミュレーションすることによって転移初期で母相中に正方晶の核が非等方に成長していくことを示した。実際、対称性の変化によって核は正方形になり、結晶格子の体積変化が起こる場合には核が楕円形になることが分かっている。ここでは、このような核の非等方的成長に関して、界面の運動方程式を用いて理解することを試みる。まず、核を図3-3で示されるような極座標系 (r, θ) において、 $r(\theta, t)$ によって特徴付ける。 $r(\theta, t)$ は界面 (核の輪郭) の位置を示している。

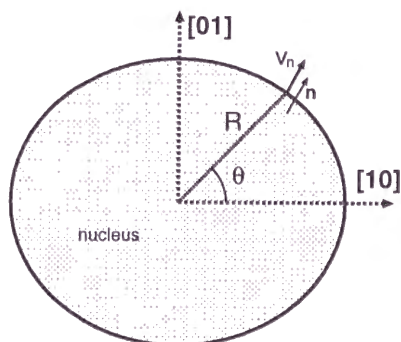


図 3-3：単一核の模式図。 r は中心から核の輪郭までの距離であり、 θ は $[10]$ 方向からの角度を表している。

次に、単一核の形が半径 R の円から少し変形していると仮定する。すると、核の輪郭は近似的に次のように表されるであろう。

$$r(\theta, t) \cong R(t) + \delta R(\theta, t) . \quad (3.20)$$

ここで、 δR は円からのずれである。すると、式 (3.16) より、界面の運動方程式を、 r の時間発展式で表すことができる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial t} &= \frac{dR}{dt} + \frac{\partial \delta R}{\partial t} , \\ &= GL \left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} + \frac{\delta R + \delta R''}{R^2} \right) - \gamma_2 AB \cos 2\theta + \frac{\gamma_4 B^2}{2} \cos 4\theta . \end{aligned} \quad (3.21)$$

$\delta R''$ は θ に対する 2 階微分である。また、 R_c は臨界半径であり、

$$R_c = -\frac{\sigma}{F_{ch}(\psi_0)} , \quad (3.22)$$

で与えられ、定数 γ_2, γ_4 は式 (3.16) と比較することによって、次のように定義されている。

$$\begin{cases} \gamma_2 = \frac{4GL\psi_0^4}{\sigma(K+\mu)} , \\ \gamma_4 = \frac{2GLK\psi_0^4}{\sigma\mu(K+\mu)} . \end{cases} \quad (3.23)$$

ここで、 $\delta R(\theta, t) = \rho_2(t) \cos 2\theta + \rho_4(t) \cos 4\theta$ とおけば、初期核の異方的成長は次の 3 つの常微分方程式で表されることが分かる。

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= GL \left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right) , \\ \frac{d\rho_2}{dt} &= -\frac{3GL}{R^2} \rho_2 - \gamma_2 AB , \\ \frac{d\rho_4}{dt} &= -\frac{15GL}{R^2} \rho_4 + \frac{\gamma_4 B^2}{2} . \end{aligned} \quad (3.24)$$

初期条件としては、 $t = 0$ において $R = R_0$, ($R_0 > R_c$), $\rho_2 = \rho_4 = 0$ である。 $R(t)$, $\rho_2(t)$, そして $\rho_4(t)$ の時間発展は図 3-4 のようになる。 A の値に応じて 3 つの場合が存在することが分かる。 また、図 3-5 は式 (3.24) を解くことによって得られた単一核の輪郭の時間変化を表している。 この図では、 $A > 0$ では $[01]$ 方向の成長が抑えられ、 $A < 0$ では $[10]$ 方向の成長が抑制されており、 $A = 0$ の場合には、核が正方形になっていくことが示されている。 これらの特徴は基本モデル (3.2) のシミュレーションで得られた結果と一致している。

3.4 界面の運動方程式から得られる結果について

3. では、界面動力学を立方-正方晶構造相転移の形態形成過程に応用してきた。 先ず、基本モデルから弾性場を消去し、弾性場の影響を秩序パラメータにおける非局所的な長距離相互作用として表した (3.1.2)。 そして界面動力学を応用して、次の 2 つの状況における界面の運動方程式を導出した。 1 つは単一核の成長に対してであり (3.2.2)、もう一つはツイン構造の形成過程に対してである (3.2.3)。 単一核の成長に対する界面の運動方程式は核どうしが非常に離れている場合に有効であると考えられる。 また、ツイン構造形成に関する運動方程式は粗大化過程に対して適用可能であろう。 さらに、3.3 では単一核に対する運動方程式をより簡単な形で表し、基本モデルのシミュレーションと定性的に矛盾しない結論を得た。

以上の結果を踏まえて考えられる課題としては次のようなものがある。

- (i) 弾性場を消去することによって、弾性場の影響を秩序パラメータの長距離相互作用として表すことができた。 このことによって、弾性場を通さず核どうしの相互作用を直接取り扱うことができるようになるので、ツイード構造のような多数の核によって構成される形態の形成機構を明確に理解することができるのではないかと考えられる。
- (ii) ツイン構造に関する界面の運動方程式を導出する際、新しい秩序パラメータ ϕ を導入した。 ϕ は立方晶から正方晶への対称性の変化を表しているだけなので、 ϕ で表される自由エナジで記述されたモデルは秩序-無秩序転移だけでなく立方-正方晶構造相転移を起こす他の相転移系、特に弱い 1 次相転移を示すマルテンサイト転移にも適用できるのではないと思われる。

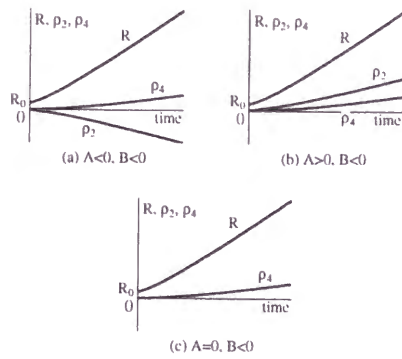


図 3-4: R, ρ_2 , そして ρ_4 . 式 (3.24) の解であり, (a) $A < 0, B < 0$, (b) $A > 0, B < 0$, そして (c) $A = 0, B < 0$ の 3 つの場合がある.

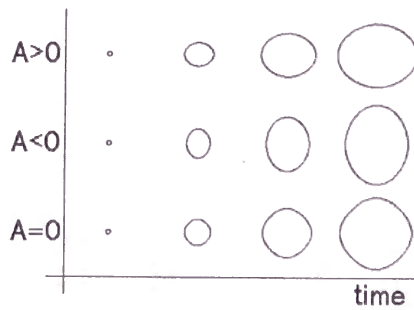


図 3-5: 単一核の時間発展. これらの輪郭は式 (3.24) を解いて得られた.

上段: $A > 0$, 中段: $A < 0$, 下段: $A = 0$.

4. 単純化モデルによる形態形成過程の再現

2.では1次相転移を示す立方-正方, 秩序-無秩序転移で観られる形態形成を記述する基本モデルを提案し, 転移初期における単一核の成長, および粗大化過程におけるツイン構造の形成について調べてきた。また, 3.では単一核の成長およびツイン構造の形成に関する界面の運動方程式を導出し, 基本モデルのシミュレーションと比較して形態形成に関する議論を行ってきた。以上の研究は主に, 転移初期と粗大化過程に関するものであったが, 形態形成の過程全体を1つのモデルによって記述するという当初の目的のためには, 多数の核が母相中に存在する共存状態における形態形成もシミュレーションによって再現し議論しなければならない。ここでは, 3.2.3において ϕ で表した自由エナジに基づいて計算機シミュレーションを行い, 母相と生成相の共存状態における形態形成についての議論を試みる [Yamazaki 98b].

4.1 単純化モデルについて

3.2.3では, 立方晶から正方晶への構造変化に伴う弾性歪みによるエナジ増加を, 秩序パラメータ ϕ 間の非局所的な長距離相互作用によって表した。実際, 弾性相互作用 F_{el} は次のように表される。

$$F_{el}(\phi) = \frac{\gamma}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \phi(\mathbf{r}) \nabla^4 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') G(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \phi(\mathbf{r}''), \quad (4.1)$$

ここで, γ は正定数であり, $\nabla^2 \equiv \partial_1^2 - \partial_2^2$ である。また, グリーン関数 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は $\nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ を満たすように定義されている。 ϕ は立方晶から正方晶への構造変化を表す秩序パラメータで, $\phi = 0$ のとき立方晶を表し, $\phi = +\phi_0$ ($\phi = -\phi_0$)のとき [10] ([01]) の方向に c 軸を持った正方晶を表す。 (ϕ_0) は系の化学ポテンシャルに対し極小値を与える値である。図4-1参照。式(4.1)の導出は, 立方-正方晶構造相転移が終わった後の粗大化過程において行ったので, 式(4.1)の適用範囲は本来, 粗大化過程に限られるはずであるが, 次の1次相転移を表す化学ポテンシャルを加えることによって, 取り扱える時間領域を構造相転移が進行している領域にまで拡張することができる。

$$F_0(\phi) = \int d\mathbf{r} \left[\frac{a}{2} \phi^2 - \frac{1}{4} \phi^4 + \frac{1}{6} \phi^6 + \frac{C}{2} |\nabla \phi|^2 \right], \quad (4.2)$$

ここで, a は冷却度, C は正定数を表している。図4-1は, 空間的に一様な系において, ある a に対する F_0 を表している。図中の ϕ_c は安定状態と準安定状態の間にあるポテンシャルの壁の頂点での秩序パラメータの値である。したがって, 系の全自由エナジは $F_0 + F_{el}$ であり, 秩序パラメータの時間発展に対しては, ランジュバン方程式で表されると仮定する。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial t} &= -L \frac{\delta(F_0 + F_{el})}{\delta \phi} + \xi, \\ &= -L \left[a\phi - \phi^3 + \phi^5 - C\nabla^2 \phi + \gamma \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \nabla^4 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') G(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \phi(\mathbf{r}'') \right] + \xi, \\ &= -L \left[a\phi - \phi^3 + \phi^5 - C\nabla^2 \phi + \gamma \int d\mathbf{k} \frac{(k_1^2 - k_2^2)^2}{|\mathbf{k}|^4} \hat{\phi}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right] + \xi. \end{aligned} \quad (4.3)$$

ここで, L は緩和率, $\hat{\phi}(\mathbf{k})$ は $\phi(\mathbf{r})$ をフーリエ変換したものを表し, また, ξ は熱揺らぎによる正方歪みを表す。 ξ は核生成において重要な役割を果たす。式(4.3)に現れる弾性相互作用の項は立方晶から正方晶への構造変化による弾性歪みを考えた場合に一般的に現れる項と一致している [Kha].

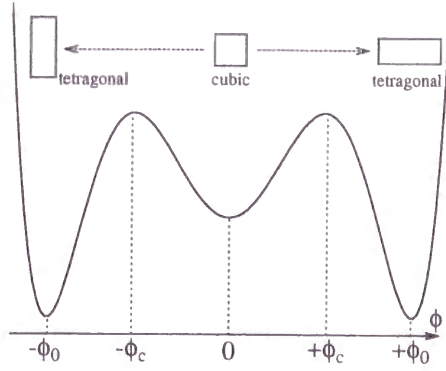


図 4-1：1 次相転移を表す化学ポテンシャル。
 $\phi = 0$ と $\pm\phi_0$ はそれぞれ、立方晶（準安定状態）と正方晶（安定状態）を表している。
 $|\phi|$ が臨界値である ϕ_c よりも大きくなると、立方-正方晶構造相転移が起り、 $|\phi|$ は ϕ_0 へと近づく。

4.2 準備的考察

式 (4.2) において、 ϕ を立方晶からの正方歪みだと考えれば、 F_0 は非線形の弾性エナジと見なすこともできる。ただしこのとき、 a は線形弾性率に対応する。特に、転移初期における弾性相互作用の影響を考える。転移初期では ϕ が小さいと考えられるので、式 (4.3) を線形化し、フーリエ変換し、さらに $\hat{\phi}(\mathbf{k}) \sim \exp(\Lambda_{\mathbf{k}} t)$ を代入すると次のような関係式が得られる。

$$\begin{aligned}\Lambda_{\mathbf{k}} &= -L \left(a + \gamma \frac{(k_1^2 - k_2^2)^2}{|\mathbf{k}|^4} + C|\mathbf{k}|^2 \right), \\ &= -L \left(a + \gamma \frac{\cos 4\theta + 1}{2} + C|\mathbf{k}|^2 \right),\end{aligned}\quad (4.4)$$

ここで、 $k_1 = |\mathbf{k}| \cos \theta$, $k_2 = |\mathbf{k}| \sin \theta$ とおいた。 θ は $[10]$ からの角度を表している。式 (4.4) は弾性相互作用によって $[11]$ または $[1\bar{1}]$ 方向の転移温度が高くなり、したがってこれらの方向に核生成が起こりやすいことを示している。この事実は式 (4.4) は $[11]$ または $[1\bar{1}]$ 方向の弾性定数が小さくなることを表しているの、これらの方向の歪みに対する緩和が遅くなり構造相転移を引き起こしやすくしていると解釈することもできるであろう。つまり、ツイード構造が形成される理由は格子の歪みどうしが長距離相互作用 (4.1) によって影響を及ぼしあい、 $[11]$ または $[1\bar{1}]$ 方向への歪みの緩和が遅くなるためにこれらの方向に正方歪みを持った核が生成しやすい状況を生み出していると結論づけることができる。

4.3 ツweed 構造の形成過程

ここでは、式 (4.3) を数値的に解いて得られた結果を紹介する。シミュレーションでは空間を正方格子に差分化し、時間発展についてはオイラー法を、弾性相互作用の計算には高速フーリエ変換を用いている。時間ステップ Δt と空間ステップ Δx はともに 1 とし、境界条件は全てのシミュレーションにおいて周期境界条件を課している。シミュレーションの結果から次に示す特徴的な形態の変化が確かめられる。

- (i) 単一核の成長を調べるために、臨界核よりも大きいサイズの $\phi = +\phi_0$ で表される円形の正方晶核を 1 つおいた。このシミュレーションでは熱揺らぎは無視している ($\xi \equiv 0$)。使用したパラメータの値は $a = 0.05$, $C = 0.04$, $L = 0.4$, そして $\gamma = 0.1$ である。

図 4-2(a) は単一核の時間発展を示している。核は中央の黒い領域で表されている。核が正方形に成長していく性質は基本モデルのシミュレーション結果および界面の運動方程式からの結果と一致している。さらに、 $t = 300$ における形態を見ると、正方形になった初期核の 4 隅の近傍からもう一方の正方晶の核 (白い領域) が生成し、成長していることがわかる。この事実は、単一核が他の正方晶核を生成することなしに成長できるサイズに上限があることを意味している。このシミュレーションでは、 $t = 271$ のときに上限のサイズに達している (図 4-2(b) 参照)。このような上限サイズが存在するという性質には次の 2 点が重要である。

(i-a) 臨界値 ϕ_c の存在

(i-b) 立方晶の母相と正方晶の核が整合した状態で共存するために母相に引き起こされる正方歪み

実際、図 4-2(a) では、 $[10]$ と $[01]$ 方向にある初期核近傍の母相が $\phi < 0$ に歪んでおり、その歪みの大きさ $|\phi|$ が臨界値 ϕ_c を越えると構造相転移が起こり、 $\phi = -\phi_0$ で表される別の正方晶核が生成することが確かめられる。

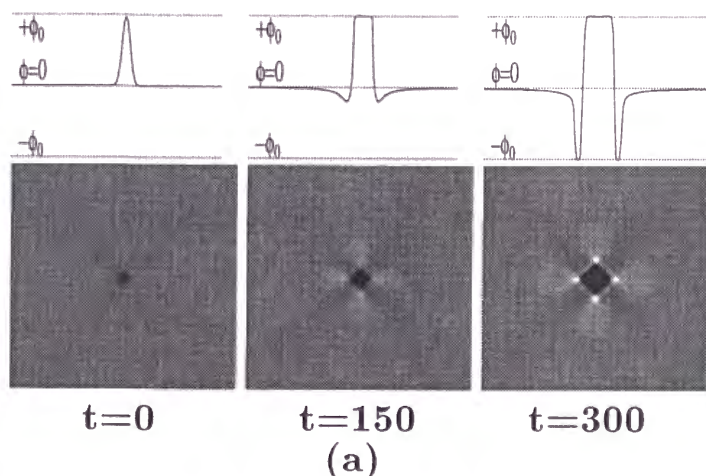


図 4-2(a)：単一正方晶核の時間発展。核 ($\phi = +\phi_0$) は黒の領域で表されている。上段： $[10]$ 方向のプロファイル。下段：スナップショット。

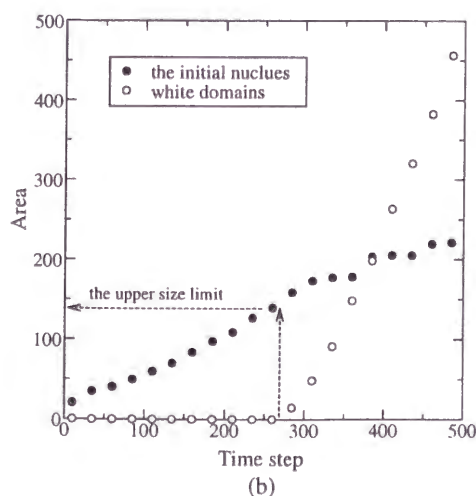


図 4-2(b)：時間と正方晶領域の面積との関係。●：初期核の面積。○：白い領域で表された正方晶領域の全面積。

(ii) (i) より現実的な状況を考えるために、揺らぎによって正方晶核が生成する場合を考える。初期条件 ($t = 0$) として、各格子点に割り当てられた ϕ を 0 とおく。シミュレーションで用いたパラメータの値

は $\alpha = 0.03, C = 0.03, L = 0.4$, そして $\gamma = 0.2$ である. 各格子点における熱揺らぎ ξ を平均 0, 分散 0.01 のガウス分布に従う乱数によってモデルに取り入れることにする.

図 4-3 はシミュレーションによって得られた形態のスナップショットである. この図で表されている時間発展において, 次のような特徴が見られる.

(ii-a) 転移初期 ($t = 125$ と $t = 150$) では, 正方晶の領域が $[11]$ または $[1\bar{1}]$ の方向に生成する傾向にあることが分かる. 既に議論したように (式 (4.4) 参照), この傾向は弾性場による秩序パラメータの長距離相互作用によって転移温度が $[11]$ または $[1\bar{1}]$ の方向で上昇したために起こったものであると考えられる.

(ii-b) $t = 175, t = 200, t = 300$ のスナップショットから正方晶のドメインが $[11]$ または $[1\bar{1}]$ 方向に成長していることが分かる. ここで, 白と黒の領域が交差するべき領域が準安定状態 (母相) のまま存在していることに注目すべきである. 交差領域が準安定状態のまま存在する理由としては, 異なる 2 つの正方晶ヴァリエント (白と黒の領域) が隣接して存在するために交差領域では弾性歪みが緩和しているため正方晶成長が相互に抑制されると考えられるであろう (図 4-4 参照).

以上, 非等方的な転移温度と母相が安定な状態のままである領域の存在のために, 正方晶の核が母相中に $[11]$ または $[1\bar{1}]$ 方向へ並んだ形態, つまりツイード構造が形成されることが考えられる.

(ii-c) さらに時間が経つと ($t = 800$), 正方晶の領域が $[11]$ または $[1\bar{1}]$ 方向に成長し, 縞状の形態 (ツイーン構造) が得られる. また, 粗大化過程におけるツイーン境界の運動は図 4-5 に示されている. この図では, ツイーン境界が $[11]$ または $[1\bar{1}]$ 方向の直線になる傾向を示しており, 基本モデルのシミュレーションおよび界面の運動方程式から得られる結果と一致している.

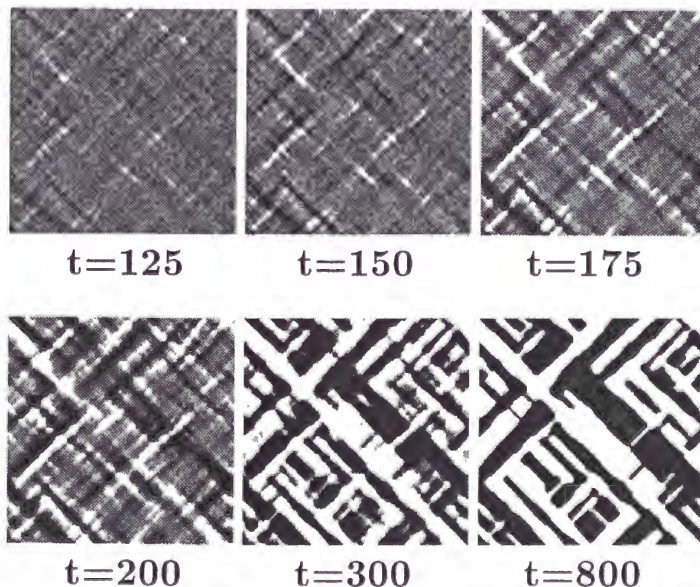


図 4-3 : 正方晶核の生成と成長.

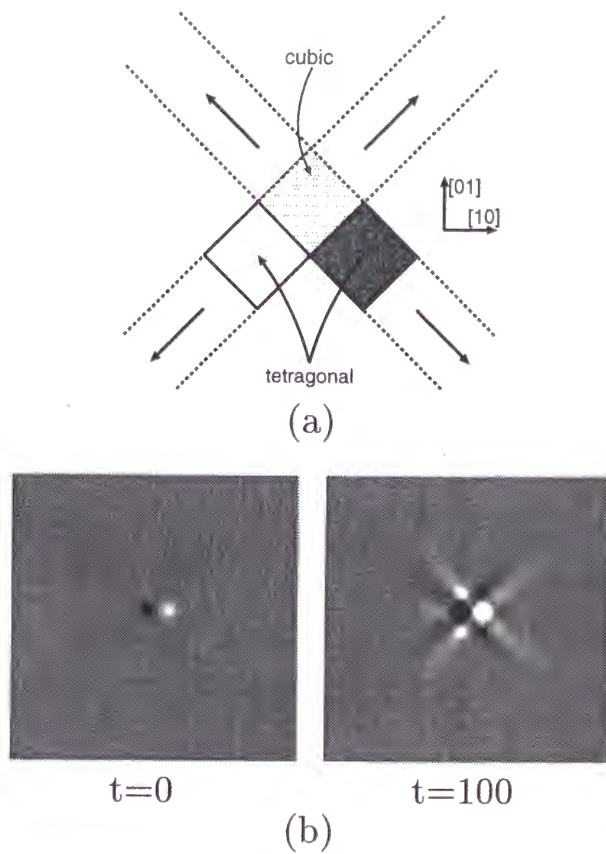


図 4-4：(a) 交差領域の模式図. 矢印は正方晶の領域が成長すべき方向を示している.

(b) シミュレーションで観られる共存領域における交差領域の例. このシミュレーションでは初期条件として2つの隣接した正方晶の核を用いている.

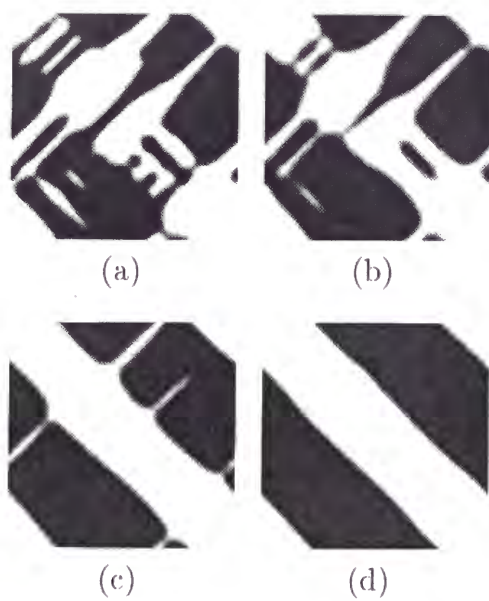


図 4-5：粗大化過程におけるツイン境界の運動.

5. 総括

5.1 本研究のまとめ

本研究は 1.3 で掲げた、「立方-正方晶構造相転移で特徴的な一連の形態形成を統一して表現するためのモデルを構築する」という研究動機に基づき、次に示すような流れに沿って研究が行われてきた。

- (i) 1 次, 立方-正方, 秩序-無秩序転移で観られる形態形成過程を記述するための基本モデルを構築し, 立方晶から正方晶への構造変化が引き起こす弾性歪みの形態形成に及ぼす影響を調べた (2.).
- (ii) 界面動力学を立方-正方晶構造相転移の形態形成過程に応用し, 単一核の非等方的成長, およびツイン構造の形成過程を界面の運動方程式を導出することによって簡潔な形式で表し, 形態形成の機構を説明した (3.).
- (iii) 原子の存在確率に対応する秩序パラメータ ψ から対称性の変化を表す秩序パラメータ ϕ を抽出し, さらに弾性場を消去することによって弾性相互作用を ϕ に対する長距離相互作用として表したモデルを構築し, このモデルによって, 秩序-無秩序転移初期から粗大化過程で観られる一連の形態形成を再現することができた. このモデルを用いれば, 特に, ツイード構造の形成機構を自然な形で簡潔に理解することができる (4.).

以上のように, 立方-正方晶構造相転移で特徴的な一連の形態形成を一つのモデルで表現し, その機構を明らかにするという当初の目的は達したと考えられる.

5.2 今後の展望

本研究を基盤とした今後の展望としては, 現在次のようなものを意識している.

- (i) 4. で構築した単純化モデルで記述される系のダイナミカルな性質 (核生成率, ツイン構造の特徴的サイズの時間発展など) の解析は実験結果とモデルがどの程度一致しているのかを知るために必要であろう.
- (ii) 弾性歪みが引き起こす形態形成は, 金属中の相転移現象に限らず様々な系で観られる現象である. 特に, 亀裂で構成されるネットワークの形成などは未だに不明な点が多い. 本研究で行ってきたような取り組み方が破壊現象に応用できるのではないかと考えられる.

謝辞

両親の無言の支援がなければこの論文を書くことは決してできなかった。両親に心からお礼を申し上げます。阿部洋 博士, グレン・パケット 博士 (Dr. Glenn C. Paquette), 市坪哲 氏, 永井智浩 氏, 中沢初美 博士, 大嶋建一 博士, 小貫明 博士, 佐藤勝彦 氏, 関本謙 博士, 田中康弘 博士, 谷口貴志 博士, 津崎兼彰 博士, そして理学部物理物性理論研究室の方々には本研究を遂行していくうえで, 数多くの御助言, 御教示をいただきました。心から感謝を申し上げます。

平成 10 年度 京都大学 学位申請論文

「立方-正方晶構造相転移に伴う形態形成の理論」

山崎 義弘

1998 年 12 月 18 日 第 1 版

参考文献

参考文献および構造相転移に関する全般的な文献

- [Kha] A. G. Khachaturyan: *Theory of Structural Transformations in Solids* (John Wiley & Sons, New York, 1983).
- [LLE] L.D.Landau and E.M.Lifshitz: *Theory of Elasticity* (Pergamon, New York, 1986).
- [LLS] L.D.Landau and E.M.Lifshitz: *Statistical Physics* (Pergamon, London, 1980).

実験に関する論文

- [Delaey *et al.* 74] L. Delaey, R. V. Krishnan, H. Tas, and H. Warlimont: *J. Mat. Sci.* **9** (1974) 1521.
[マルテンサイト転移に伴う熱弾性, 擬弾性, 形状記憶効果についての総合報告. : 1.]
- [Delaey *et al.* 85] L. Delaey, G. Guenin, Y. Murakami, P. F. Gobin, G. van Tendeloo, and J. van Landuyt: *Phys. Status Solidi A* **89** (1985) 457.
[熱弾性型マルテンサイト合金における弾性歪み場の観察. : 1.1.1]
- [Drake *et al.* 93] A. Drake, P. Hirst, M. Aindow, and J. S. Abell: *Proc. Inst. Phys. Electron Microscopy and Analysis Group Conf.*, Liverpool, 1993 (Institute of Physics, Bristol, 1993) p.333.
[YBa₂Cu₃O_{7-δ} の構造相転移で観られるツイン構造について. : 1.1.2]
- [Hirabayashi and Weissmann 62] M.Hirabayashi and S.Weissmann: *Acta Metall.* **10** (1962) 25.
[電子顕微鏡による CuAu I 構造の秩序化についての研究. : 1.1.2]
- [Hornbogen 87] E. Hornbogen: *Z. Metallkde.* **78** (1987) 352.
[鉄系マルテンサイト合金で観察される階層的形態について. : 1.1.1]
- [Hornbogen 89] E. Hornbogen: *Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations (ICOMAT '89)*, Sydney, 1989 (Trans Tech Publications, Switzerland, 1990) p.131.
[鉄系マルテンサイト合金で観察される階層的形態について. : 1.1.1]
- [Katano *et al.* 88] S. Katano, M. Iizumi, R. M. Nicklow, and H. R. Child: *Phys. Rev. B* **38** (1988) 2659.
[Ni₃Mn 合金の秩序化過程におけるスケイリング則. : 2.5]
- [Kindo *et al.* 88] K. Kindo, K. Hazumi, and M. Date: *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** (1988) 715.
[マルテンサイト合金で観られるフラクタル. : 1.1.1]
- [Kindo *et al.* 89] K. Kindo, K. Hazumi, T. Kakeshita, K. Shimizu, H. Hori, and M. Date: *Physica B* **155** (1989) 207.
[マルテンサイト合金に高磁場を印可して得られる形態のフラクタル次元について. : 1.1.1]
- [Landuyt 64] J. van Landuyt: *Phys. Status Solidi* **6** (1964) 957.
[Nb-O 系の立方-正方晶構造相転移で観られる形態の電子顕微鏡観察 : 1.1.2]

- [Maki and Tamura 86] T. Maki and I. Tamura: *Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations (ICO-MAT '86)*, Nara, 1986 (Japan Institute of Metals, Sendai, 1987) p.963.
[鉄系マルテンサイト合金における形状記憶効果について. : 1.1.1]
- [Maki 89] T. Maki: *Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations (ICOMAT '89)*, Sydney, 1989 (Trans Tech Publications, Switzerland, 1990) p.157.
[鉄系マルテンサイト合金で観られる特徴的な形態について. : 1.1.1]
- [Maruyama and Yamamoto 90] S. Maruyama and K. Yamamoto: *J. Crystal Growth* **99** (1990) 593.
[CuAu エピタキシャル薄膜を用いた秩序化過程におけるツイ構造の観察. : 1.1.2]
- [Muto *et al.* 89] S. Muto, R. Oshima, and F.E. Fujita: *Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations (ICOMAT '89)*, Sydney, 1989 (Trans Tech Publications, Switzerland, 1990) p.65.
[Fe-Pd 系マルテンサイト合金で観られるツイ構造に対する弾性論による考察. : 1.1.1]
- [Nakanishi and Nagasawa 84] N. Nakanishi and A. Nagasawa: *Bulletin of the Japan Institute of Metals* **23** (1984) p.3 [in Japanese].
[マルテンサイト転移の前駆現象について. : 1.1.1]
- [Noda *et al.* 84] Y. Noda, S. Nishihara, and Y. Yamada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **53** (1984) 4241.
[Cu₃Au 合金の秩序化過程におけるスケイリング則. : 2.5]
- [Oshima 89] R. Oshima: *Bulletin of the Japan Institute of Metals* **28** (1989) p.493 [in Japanese].
[Fe-Pd, Fe-Pt 系合金の立方-正方晶マルテンサイト転移と前駆現象. : 1.1.1]
- [Rioja and Laughlin 81] R. J. Rioja and D. E. Laughlin: *Proc. Int. Conf. on Solid to Solid Phase Transformations*, Pittsburgh, 1981 (Metallurgical Society of AIME, New York, 1982) p.1089.
[Ni-V 合金系などで観察されるツイ構造について. : 1.1.2]
- [Shannon *et al.* 92] R. F. Shannon, Jr., S. E. Nagler, C. R. Harkless, and R. M. Nicklow: *Phys. Rev. B* **46** (1992) 40.
[Cu₃Au 合金の秩序化過程におけるスケイリング則. : 2.5]
- [Shiraishi *et al.* 95] T. Shiraishi, M. Ohta, and M. Nakagawa: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **362** (1995) 117.
[CuAu I 構造における APD のサイズとツイ構造を構成する縞の幅の時間発展について. : 1.1.2]
- [Syutkina and Yakovleva 67] V. I. Syutkina and E. S. Yakovleva: *Phys. Status Solidi* **21** (1967) 465.
[CuAu 合金の秩序化過程で形成される形態の電子顕微鏡観察. : 1.1.2]
- [Tanner 68] L. E. Tanner: *Phys. Status Solidi* **30** (1968) 685.
[Ni-V 合金の秩序-無秩序転移で形成される形態に対する電子顕微鏡観察および X 線散乱実験. : 1.1.2]
- [Zhang *et al.* 91] B. Zhang *et al.* : *Scripta Metal. Mater.* **25** (1991) 1577.
[Fe-Pt, Fe-Pd 系秩序-無秩序転移合金におけるツイ構造、ツイ構造の観察. : 1.1.2]

[Zhu *et al.* 90] Y. Zhu, M. Suenaga, and A. R. Moodenbaugh: *Philos. Mag. Lett.* **62** (1990) 51.

[高解像度電子顕微鏡を用いた $\text{YBa}_2(\text{CuFe})_3\text{O}_{7-\delta}$ におけるツイード構造の観察. : 1.1.2]

理論・シミュレーションに関する論文

[Bales and Gooding 91] G. S. Bales and R. J. Gooding: *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 3412.

[慣性の効果によるツイーン構造形成の1次元モデル. : 1.2.1]

[Chen *et al.* 92] L.-Q. Chen, Y. Wang, and A. G. Khachaturyan: *Philos. Mag. Lett.* **65** (1992) 15.

[秩序-無秩序転移のカイネティクスを考慮した、ツイーン構造形成の2次元モデル : 1.2.3]

[Gooding and Reid 91] R. J. Gooding and A. C. E. Reid: *Nonlinear coherent structures in physics and biology* (Plenum Press, New York, 1994) p.437.

[弾性体における非線形弾性効果と形態形成について. : 1.2.1]

[Kawasaki and Ohta 83] K. Kawasaki and T. Ohta: *Physica A* **118** (1983) 175.

[流体系における GL 理論に対する界面動力学の応用. : 3.2.1]

[Nambu and Sagala 94] S. Nambu and D. A. Sagala: *Phys. Rev. B* **50** (1994) 5838.

[強誘電体の構造相転移で観られるツイーン構造に対するシミュレーション. : 2.1]

[Nishimori and Onuki 90] H. Nishimori and A. Onuki: *Phys. Rev. B* **42** (1990) 980.

[合金の相分離で生じる2相の弾性定数が異なる場合のスケーリング則について. : 2.5]

[Nishimori and Onuki 91] H. Nishimori and A. Onuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **60** (1991) 1208.

[合金の相分離で生じる2相の弾性定数が異なる場合のスケーリング則について. : 2.5]

[Ohta 90] T. Ohta: *J. Phys.: Condens. Matter* **2** (1990) 9685.

[非保存系秩序パラメータと弾性場を結合した系における界面動力学の応用. : 3.2.1]

[Onuki 89a] A. Onuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** (1989) 3065.

[相分離による格子の体積変化が引き起こす弾性歪みに対する GL 理論. : 2.1]

[Onuki 89b] A. Onuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** (1989) 3069.

[相分離による格子の体積変化が引き起こす弾性相互作用について. : 2.1]

[Onuki and Nishimori 91] A. Onuki and H. Nishimori: *Phys. Rev. B* **43** (1991) 13649.

[合金の相分離で生じる2相の弾性定数が異なる場合のスケーリング則について. : 2.5]

[Semenovskaya and Khachaturyan 91] S. Semenovskaya and A. G. Khachaturyan: *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 2223.

[$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ に対するツイーン形成のシミュレーション. : 1.2.3]

[Tanner and Wuttig 90] L. E. Tanner and M. Wuttig: *Mater. Sci. Eng. A* **127** (1990) 137.

[マルテンサイト転移に関する総合報告. 1次相転移について. : 1.1]

[Torres 75] J. Torres: Phys. Status Solidi B **71** (1975) 141.

[強誘電体の構造相転移で観られるツイーン構造に対する現象論モデル. : **2.1**]

[Wen *et al.* 81] S. H. Wen, A. G. Khatchaturyan, and J. W. Morris, Jr.: Metall. Trans. A **12A** (1981) 581.

[モンテ・カルロ法によるツイード構造形成のシミュレーション. : **1.2.2**]

[Yamazaki 96] Y. Yamazaki: *Master Thesis of Kyoto University '96* (Kyoto University, 1996)

[一次, 立方-正方, 秩序-無秩序転移合金の形態形成の現象論モデル (修士論文). : **2.**]

[Yamazaki 97] Y. Yamazaki: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 2628.

[一次, 立方-正方, 秩序-無秩序転移合金での形態形成を記述する現象論モデルの提案. : **2.**]

[Yamazaki 98a] Y. Yamazaki: J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 1587.

[立方-正方構造相転移で観られる形態形成に対する界面動力学の応用. : **3.**]

[Yamazaki 98b] Y. Yamazaki: J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 2970.

[立方-正方晶構造相転移で観察される形態形成を再現するモデルのシミュレーション. : **4.**]